

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Životní prostředí

Studijní obor: Environmentální vědy



Mgr. Adéla Holubová Šmejkalová

**Tvorba a transformace atmosférického aerosolu
v mezní vrstvě**

**Formation and transformation of atmospheric
aerosol in boundary layer**

Disertační práce

Vedoucí práce: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.

Školitel - konzultant: RNDr. Naděžda Zíková, Ph.D.

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

V dne

Podpis autora

Děkuji svým školitelům za odborné rady, konzultace a čas, který mi věnovali. Děkuji svému manželovi za pomoc se psaním této práce v L^AT_EXu a za všechny volné dny a báječný servis, který mi dopřál, abych se práci mohla věnovat. Děkuji své mamince a sestrám, že tolerovaly nedostatek mého času, který jsem jim mohla dopřát.

Název práce: Tvorba a transformace atmosférického aerosolu v mezní vrstvě

Autor: Mgr. Adéla Holubová Šmejkalová

Ústav: Ústav pro životní prostředí

Vedoucí disertační práce: Ing. Vladimír Ždímal, Dr., Ústav Chemických Procesů AV ČR

Školící pracoviště: Ústav Chemických Procesů AV ČR

Abstrakt: Experimentální měření počtu aerosolových klastrů od velikosti 1,17 nm probíhalo od srpna 2016 do prosince 2018 na Národní atmosférické observatoři Košetice. Analyzovány byly podmínky atmosféry, které vedou ke stabilizaci klastrů, formování aerosolových částic a jejich následnému růstu. Během dní, kdy nedocházelo k formování částic, se projevil vliv nárůstu výšky mezní vrstvy atmosféry způsobující pokles koncentrací celkového počtu aerosolových částic i plynných polutantů. Naopak při událostech vzniku nových částic byl efekt zředění atmosféry překryt nárůstem počtu nových částic a byl pozorován pouze pokles koncentrací plynných polutantů. Mezní vrstva atmosféry byla během vzniku částic vyšší, což může znamenat obohacení atmosféry o další látky přenášené dálkovým transportem nebo jejich přenos z volné troposféry. Měření menších velikostí částic aerosolového spektra pomohlo lépe specifikovat dny a podmínky atmosféry, kdy nejenže dochází ke stabilizaci klastrů, ale nově vzniklé částice i nepřerušeně rostou.

Klíčová slova: aerosolové částice, formování nových částic, mezní vrstva atmosféry, meteorologické podmínky, plynné polutanty

Title: Formation and transformation of atmospheric aerosol in boundary layer

Author: Mgr. Adéla Holubová Šmejkalová

Institute: Institute for Environmental Studies

Supervisor: Ing. Vladimír Ždímal, Dr., Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS

Training workplace: Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS

Abstract: The experimental measurement of aerosol clusters from 1.17 nm in size was carried out from August 2016 till December 2018 at the National Atmospheric Observatory Košetice. Atmospheric conditions leading to aerosol clusters stabilization, fresh particles formation and particle growth were analyzed. Data of days with no new particle formation confirmed the connection between mixing layer height development and decrease of total aerosol number concentration together with lower gaseous pollutant concentrations. On the contrary, new particle formation process overcomes dilution of the atmosphere by increasing the number of freshly nucleated particles. Only decreasing gaseous pollutant concentrations were observed during these events. The atmospheric boundary layer was high during new particle formation events that can mean enrichment of the atmosphere by other components transported by long-range transport or some transfer from the free troposphere. The measurement in smaller sizes of the aerosol spectrum helped to better specify the days and conditions when stabilization of aerosol clusters occurred, and newly formed particles grew noninterruptedly.

Keywords: aerosol particles, new particle formation, atmospheric boundary layer, meteorological conditions, gaseous pollutants

Obsah

Úvod	3
1 Teorie	5
1.1 Atmosférické aerosoly	5
1.1.1 Obecná charakteristika	5
1.1.2 Členění aerosolových částic	5
1.1.3 Vznik nových částic	8
1.2 Mezní vrstva atmosféry	13
1.2.1 Struktura a vývoj mezní vrstvy atmosféry	13
2 Metody	15
2.1 Popis měřicí lokality a základní charakteristiky	15
2.2 Metody měření	18
2.2.1 Měření početní koncentrace klastrů	18
2.2.2 Měření početního rozdělení velikosti aerosolových částic . .	20
2.2.3 Měření výšky mezní vrstvy atmosféry	21
2.2.4 Časové pokrytí dat a doplňková data	22
2.3 Metody zpracování dat	25
2.3.1 Data početní koncentrace klastrů	25
2.3.2 Určení událostí formování nových částic (NPF) z dat nCNC	25
2.3.3 Data početního rozdělení velikosti částic	27
2.3.4 Určení událostí formování nových částic (NPF) z dat SMPS	27
2.3.5 Popisné charakteristiky	29
2.3.6 Určení polohy zdrojů	31
2.3.7 Výška mezní vrstvy atmosféry	31
3 Výsledky	33
3.1 Výška mezní vrstvy atmosféry a celkový počet aerosolových částic	33
3.2 Koncentrace čerstvě formovaných klastrů a denní PNSD spektra .	34
3.3 Kondenzační a koagulační ztráty, rychlost tvorby klastrů	37
3.4 Vliv podmínek prostředí na NPF události	39
3.5 Rozdíly mezi klasifikacemi pro určení NPF událostí	44
3.5.1 Shluková analýza trajektorií vzdušných hmot	51
3.5.2 Vliv dálkového transportu na koncentrace SO ₂	55
3.6 Rychlost růstu aerosolových částic v různých typech prostředí . .	57
3.6.1 Identifikace polohy a vlivu lokálních, regionálních a vzdále- ných zdrojů na hodnotu rychlosti růstu částic	61
Závěr	65
Seznam použité literatury	68

Seznam obrázků	78
Seznam tabulek	83
Seznam použitých zkratek	84
A Přílohy	86

Úvod

Atmosférické aerosoly (AA) jako pevné či kapalné částice rozptýlené v ovzduší ovlivňují svými vlastnostmi klimatický systém planety Země. Jejich přítomnost v atmosféře má přímý vliv na radiační bilanci Země. Prostřednictvím rozptylu či absorpce slunečního a dlouhovlnného záření Země aerosolovými částicemi dochází ke změně množství a distribuce záření. Na radiační bilanci AA působí také nepřímo, a to prostřednictvím interakcí mezi zářením a oblaky. AA slouží také jako zárodečná oblačná jádra a mají tak vliv na formování oblačnosti a srážek. Interakce se zářením je ovlivněna chemickým složením, velikostí, tvarem či množstvím částic (Boucher a kol., 2013; Hinds, 1999; Pöschl, 2005).

Množství částic, které jsou do atmosféry emitovány přímo, lze u antropogenních zdrojů AA odhadnout například z emisních inventur. Avšak počet sekundárně vzniklých částic závisí na koncentracích plynných prekurzorů a podmínkách atmosféry (Dada a kol., 2017). Vznik a následný růst částic je označován jako událost vzniku nových částic (New Particle Formation event - NPF). Tento fenomén zahrnující jak formování částic, tak i jejich přechod (transformaci) do větších velikostí je považován za jeden z klíčových parametrů ovlivňující klima (Dall'Osto a kol., 2018; Kulmala a kol., 2004a; Pushpawela a kol., 2018). Studium NPF událostí se zabývá početná vědecká komunita. NPF události byly v posledních dekádách pozorovány v mnoha geografických oblastech a různých typech prostředí (Kulmala a kol., 2004b; Pushpawela a kol., 2018). Některé studie uvádějí, že NPF události jsou potlačovány ve znečištěných oblastech (Dada a kol., 2017; Ling a kol., 2019), jiné uvádějí opak (Pikridas a kol., 2015; Zhang a kol., 2016; Tuovinen a kol., 2020).

Parametry prostředí v neustále se měnící atmosféře, které jasně přispívají k formování částic, stále nejsou plně objasněny. Nově vznikající technologie umožňují provádět experimentální měření stále menších velikostí částic aerosolového spektra (Dada a kol., 2018; Dong a kol., 2019; Lampilahti a kol., 2020). Měření formování zárodečných klastrů společně s meteorologickými podmínkami a chemickým složením atmosféry směřuje k nalezení a popisu takových vztahů v atmosféře, které jednoznačně vedou nejen k formování částic, ale i jejich následnému růstu.

Podmínky atmosféry ovlivňující formování aerosolových částic byly v této práci zkoumány pomocí nejmodernější měřicí technologie na pozadové stanici Národní atmosférická observatoř Košetice, kde byla analyzována experimentální data koncentrací čerstvě formovaných zárodečných klastrů od velikosti 1,17 nm.

Cílem této disertační práce bylo:

- Na sledované lokalitě nainstalovat v České republice unikátní experimentální měření koncentrace aerosolových klastrů a provozovat ho v co nejvyšší kvalitě a s minimem výpadků měření.
- Provést klasifikaci dat počtu aerosolových částic a identifikovat dny, kdy dochází k událostem formování nových částic.
- Z doplňkových dat měření kvality ovzduší (např. koncentrace oxidu siřičitého, oxidů dusíku, troposférického ozonu) a meteorologických parametrů

(např. teplota a vlhkost vzduchu, množství slunečního záření) analyzovat podmínky atmosféry, které pozitivně působí na formování klastrů a jejich následný růst.

- Vytvořit metodický postup pro zpracování surových dat výšky mezní vrstvy atmosféry a tato data zpracovat tak, aby bylo možné tyto výsledky použít pro hodnocení vlivu mezní vrstvy na NPF.
- Analyzovat vazbu mezi výškou mezní vrstvy atmosféry a formováním zárodečných aerosolových klastrů.
- Zjistit možnou závislost polohy lokálních, regionálních či vzdálených zdrojů znečištění na rychlost růstu aerosolových částic.

Kapitola 1 popisuje základní charakteristiky aerosolových částic a mezní vrstvy atmosféry. Metodická část v kapitole 2 detailně charakterizuje měřicí lokalitu a popisuje principy měření, časové pokrytí dat a metody zpracování dat. Kapitola 3 je věnována výsledkům analýz, tedy vztahu mezi výškou mezní vrstvy a jednotlivými charakteristikami, a vlivu podmínek atmosféry na formování klastrů. V klasifikovaných dnech byla sledována interakce mezi výškou mezní vrstvy atmosféry a např. celkovým počtem částic, rychlostí formování částic či změnou hodnot kondenzačních ztrát. Dále byl analyzován vliv původu vzdušných hmot na měřené výsledky. Poslední část je věnována působení různých typů zdrojů znečištění na rychlost růstu aerosolových částic.

Výsledky jenž přispěly k analýzám uvedeným v této práci byly publikovány ve čtyřech článcích (Holubová Šmejkalová a kol., 2020; Mbengue a kol., 2018, 2020; Váňa a kol., 2020). Průběžné výsledky byly prezentovány 11× formou přednášky a 6× formou plakátového sdělení na národních a mezinárodních konferencích.

1. Teorie

1.1 Atmosférické aerosoly

1.1.1 Obecná charakteristika

Atmosférické aerosoly (AA) jsou suspenzí pevných a kapalných částic v atmosféře, jejichž zdrojem jsou přírodní i antropogenní činnosti.

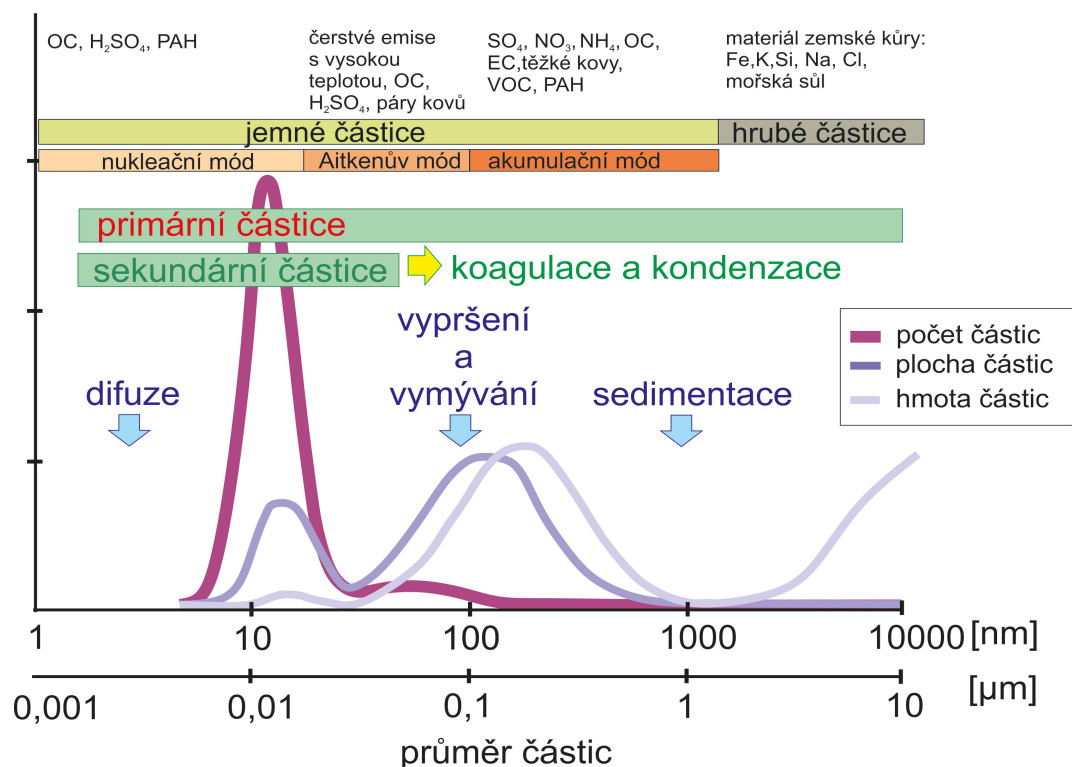
AA mohou být do ovzduší emitovány přímo (primární částice), nebo jsou v ovzduší formovány (sekundární částice) procesy konverze plyn-částice (gas-to-particle conversion). Během svého setrvání v ovzduší mohou měnit velikost například prostřednictvím kondenzace, vypařování a koagulace. Za AA lze považovat částice, jejichž velikost dosahuje rozměrů od nanometrů ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) po desítky mikrometrů¹ ($1 \text{ }\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$) (Hinds, 1999; Seinfeld a Pandis, 2006). Doba setrvání těchto částic v atmosféře se pohybuje v rozmezí několika hodin až týdnů (Boucher, 2015), z atmosféry jsou odstraňovány suchou či mokrou depozicí (Seinfeld a Pandis, 2006). Přestože koncentrace aerosolů v ovzduší jsou v porovnání s koncentracemi molekul vzduchu nižší, mají aerosoly důležitou úlohu v mnoha meteorologických, fyzikálních a chemických procesech probíhajících v atmosféře. Mezi tyto procesy řadíme například elektrickou vodivost vzduchu, kondenzaci vodní páry na malých jádrech (vedoucí k formování mlhy a oblačných kapek), rozptyl a absorpci krátkovlnného i dlouhovlnného záření. Právě interakce mezi aerosoly a toky přichozího a odraženého slunečního záření a vyzářeného dlouhovlnného záření zásadně ovlivňují klima Země (Tomasi a kol., 2017). Vlastnosti a množství AA jsou značně prostorově a časově variabilní, proto je vhodnější klasifikovat je jako populaci než jednotlivé částice. K nejvýznamnějším charakteristikám patří například velikostní distribuce a chemické složení částic (Boucher, 2015).

1.1.2 Členění aerosolových částic

1.1.2.1 Velikostní členění

AA jsou tvořeny částicemi velikostního rozsahu přibližně 1 nm – $100 \text{ }\mu\text{m}$ (Kulkarni a kol., 2011). V tomto velikostním rozsahu lze částice rozdělit na částice jemného (částice $< 2,5 \text{ }\mu\text{m}$) a hrubého módu (částice $> 2,5 \text{ }\mu\text{m}$). Vlastnosti těchto částic se obecně liší mechanismem vzniku, odstraňováním z atmosféry, chemickým složením, optickými vlastnostmi a například i způsoby depozice v dýchacím ústrojí (Seinfeld a Pandis, 2006). Zatímco jemné částice jsou zejména produkty nedokonalého spalování, hrubé částice vznikají mechanicky. Jemné částice lze dále rozdělit na částice nukleačního, Aitkenova a akumulačního módu. Idealizované schéma distribuce počtu, hmotnosti, povrchu a objemu částic, společně s mechanismy vzniku a odstraňování z atmosféry, typického chemického složení zobrazuje Obrázek 1.1.

¹Horní hranice velikostí částic je určena velikostí dešťových kapek při mrholení či velmi jemným pískem. Tyto elementy však rychle vypadávají z atmosféry a nejsou tedy suspendovány v atmosféře po významné časové období (Finlayson-Pitts a Pitts, 1999).



Obrázek 1.1: Idealizované schéma velikostní distribuce atmosférického aerosolu. Barevné linie znázorňují distribuci aerosolu napříč velikostním spektrem od 1 do 10 000 nm vztahované k počtu, ploše a hmotnosti částic. Modré šipky uvádí dominantní proces odstranění částic dané velikostní kategorie z atmosféry. Přepřacováno z: Bakshi a kol. (2015); Seinfeld a Pandis (2006); Watson a kol. (2010).

Velikost částic nukleačního módu je uváděna v literatuře různě, obvykle dosahuje velikosti mezi 10–30 nm (např. Dal Maso a kol. (2005); Seinfeld a Pandis (2006); Willis a kol. (2016); Yue a kol. (2009)), v této práci je nukleační mód uvažován do velikosti 20 nm. Částice nukleačního módu jsou primárně emitované i sekundárně formované částice (viz Část 1.1.3). Ve velikostním spektru dominují početní koncentraci (Hinds, 1999). Z atmosféry jsou odstraňovány difúzí, kdy neuspořádaný pohyb těchto částic je nejvíce zodpovědný za rychlou koagulaci² částic a jejich transformaci do částic Aitkenova módu (Finlayson-Pitts a Pitts, 1999). Koagulace probíhá buď vzájemně nebo na částicích Aitkenova či akumulárního módu³. Díky tomuto mechanismu je setrvání částic nukleačního módu v atmosféře relativně krátké (Hinds, 1999).

Aitkenův mód nabývá velikostí zhruba 20–100 nm. Stejně jako pro částice nukleačního módu je typická vysoká početní koncentrace. Svoji hmotností přispívají pouze několika procenty do celkové hmoty aerosolových částic (Seinfeld a Pandis, 2006). Částice Aitkenova módu vznikají během spalovacích procesů,

²Koagulace je proces růstu částic v důsledku vzájemných srážek aerosolových částic (Kulkarni a kol., 2011).

³Koagulací vzniklé částice jsou zejména ty, které vznikly koagulací částic nukleačního a akumulárního módu. Částice nukleačního módu se vyznačují vysokou mobilitou a v kombinaci s velkou plochou částic akumulárního módu dochází ke koagulaci mezi těmito částicemi častěji než mezi částicemi nukleačního módu navzájem (Finlayson-Pitts a Pitts, 1999).

při kterých jsou produkovány horké přesycené páry. Tyto částice mohou sloužit jako kondenzační jádra pro plyny s nízkým tlakem nasycených par a procesy kondenzace či koagulace přecházejí do akumulárního módu (Finlayson-Pitts a Pitts, 1999).

Velikost částic akumulárního módu leží přibližně v rozsahu 100 nm–2,5 μ m. Zdrojem částic jsou zejména koagulované částice nukleačního a Aitkenova módu. Efektivita odstraňování částic akumulárního módu z atmosféry je nízká, a z toho důvodu dochází k jejich akumulaci. Částice akumulárního módu tvoří převážnou část povrchu aerosolu a významnou část celkové hmoty aerosolu (Seinfeld a Pandis, 2006). Velikostní rozsah částic akumulárního módu leží ve viditelném spektru, a proto tyto částice nejvíce ovlivňují dohlednost (Hinds, 1999).

Částice hrubého módu jsou produkovány mechanickou činností. Tyto částice jsou tvořeny částicemi půdy, písku, mořskou solí, nekompletně spálenou hmotou z přirozených požárů a částicemi z průmyslových a zemědělských činností. Jejich vysoká sedimentační rychlost určuje krátký čas setrvání v atmosféře v rozsahu několika hodin až dnů. Z atmosféry jsou odstraňovány suchou depozicí a srážkami (Hinds, 1999; Tomasi a kol., 2017; Seinfeld a Pandis, 2006).

1.1.2.2 Původ částic

Aerosolové částice lze rozdělit na dvě skupiny dle jejich původu a vzniku. Pokud jsou částice emitovány přímo do ovzduší, označujeme je jako primární částice. V případě, že vznikají v atmosféře, jsou klasifikovány jako částice sekundární. Kromě tohoto členění rozlišujeme částice vzniklé přírodními a antropogenními procesy.

Primární částice přírodního původu jsou tvořeny zejména mořskou solí, půdou, pískem, biogenním aerosolem, kouřem z přirozených požárů a částicemi uvolněnými při vulkanické činnosti. Zdrojem pro částice mořské soli jsou oceány, písek vzniká především na pouštích a v semiaridních oblastech, biogenní aerosol je tvořen úlomky rostlin, mikrobiálními částicemi (např. viry, bakteriemi, houbami, pylem), hmyzem a dalšími fragmenty. Kouř z přirozených požárů obsahuje zejména částice elementárního a organického uhlíku, plyny jako je oxid uhličitý (CO_2), oxidy dusíku (NO_x) a metan (CH_4). Během vulkanických erupcí je do ovzduší kromě pevných prvků emitováno množství plynů a aerosolových částic. Primární částice produkované antropogenní činností jsou do atmosféry emitovány převážně při spalování paliv, průmyslovými procesy a během širokého spektra přepravních aktivit.

Sekundární částice vznikají procesem konverze plyn-částice (anglicky gas-to-particle conversion), který je podrobněji popsán v části 1.1.3. Sekundární částice vznikají z plynných prekurzorů jako jsou oxid siřičitý (SO_2), NO_x a těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds - VOC). Zdroje těchto plynů mohou být přírodní i antropogenní. Přirozeným zdrojem pro SO_2 je například vulkanická činnost, dimetylsulfid (DMS) emitovaný mořským fytoplanktonem (Tomasi a kol., 2017), karbonylsulfid (COS) uvolňovaný například z povrchu oceánů (Steiger a kol., 2018) a sulfan (H_2S) produkován bakteriemi při degradaci organického materiálu. Oxidy dusíku vznikají během spalování fosilních paliv a biomasy, jsou produkovány půdou, blesky a oxidací amoniaku (NH_3). Plyny obsahující dusík jsou vázány vegetací a jsou oxidovány specializovanými bakteriemi. VOC složené zejména z terpenů a isoprenu jsou emitovány do atmosféry rostlinami.

Oproti tomu antropogenním zdrojem SO_2 je zejména nedokonalé spalování fosilních paliv (hlavně uhlí a olejů) (Tomasi a kol., 2017). NO_x pocházející z lidské činnosti jsou emitovány hlavně silniční dopravou, mobilními zdroji v zemědělství a lesnictví, veřejnou energetikou a výrobou tepla (ČHMÚ, 2019). Antropogenním zdrojem VOC je například těžba ropy a zemního plynu, spalování fosilních paliv v průmyslových i mobilních zdrojích, petrochemický průmysl a výroba barev (Montero-Montoya a kol., 2018).

1.1.2.3 Chemické složení aerosolových částic

Chemické složení aerosolových částic se odlišuje v jemném a hrubém velikostním módu i v různých geografických oblastech, což odráží rozdílnou strukturu zdrojů. Aerosolové částice jemného módu jsou tvořeny zejména sírany (SO_4^{2-}), amonnými ionty (NH_4^+), dusičnany (NO_3^-), elementárním (EC) a organickým uhlíkem (OC). Částice hrubého módu jsou složeny především z prvků zemské kůry (železo, křemík, vápník, hliník, hořčík), bioaerosolu (pyl, fragmenty rostlin) a mořské soli (Braniš, 2009; Kulkarni a kol., 2011). Chemické složení městského i venkovského aerosolu se liší dle geografické polohy zkoumaných lokalit. Ve venkovském aerosolu nalezneme více oxidovaný organický aerosol indikující významný příspěvek sekundárních či zestárých složek atmosféry mající původ ve vzdálenějších oblastech (Tomasi a kol., 2017).

1.1.3 Vznik nových částic

V přírodě je vznik částic a jejich následný kondenzační růst nejdůležitějším procesem produkce aerosolů a přenosem hmoty z plynné do kapalně nebo pevné fáze. Tento proces obvykle vyžaduje přesycené páry a je spuštěn přítomností malých částic (jader) nebo iontů. Částice mohou být formovány při stavu přesycení, který nastává za přítomnosti látek s nízkou tenzí par, jež vznikají během chemických reakcí plynů se slunečním zářením (Hinds, 1999). Nové částice jsou tvořeny z molekulárních klastrů v průběhu transformace plyn-kapalina-pevná částice. Vznik molekulárních klastrů v atmosféře umožňují náhodné kolize molekul a atomů (důsledkem Brownova pohybu) a jejich přeskupování. Klastry neustále vznikají a zanikají, některé však dosáhnou kritické velikosti, pokračují spontánním růstem a formují tak větší částice (Zhang a kol., 2012).

Proces formování klastrů probíhá homogenně či heterogenně. Při homogenní nukleaci dochází k formování částice z přesycené páry bez přítomnosti dalších kondenzačních jader či iontů. V atmosféře dochází k tomuto typu formování částic z vodních par velmi zřídka. Heterogenní nukleace probíhá za přítomnosti iontů či kondenzačních jader (Hinds, 1999). Dále lze proces nukleace rozdělit na homomolekulární (zahrnující pouze jeden druh par) nebo heteromolekulární, kdy se formování zárodečného jádra účastní několik typů par. Nukleační proces lze tedy definovat jako (Seinfeld a Pandis, 2006):

- Homogenní homomolekulární – nukleace jednoho typu par, bez jiných jader
- Homogenní heteromolekulární – nukleace dvou a více druhů par, bez jiných jader
- Heterogenní homomolekulární – nukleace jednoho typu páry na jiném jádru

- Heterogenní heteromolekulární – nukleace dvou a více druhů par na jiném jádru

V atmosféře lze stěží splnit podmínky extrémně vysokého přesycení, kterou vyžaduje homomolekulární nukleace. Proto typ procesu vedoucí ke vzniku oblačných kapek v přírodě je zpravidla heterogenní homomolekulární nukleace (Zhang a kol., 2012). Za významný mechanismus vzniku částic v atmosféře je považována homogenní heteromolekulární nukleace (binární či ternární) nebo nukleace zahrnující iontové jádro (Curtius, 2009; Zhang a kol., 2012).

1.1.3.1 Homogenní nukleace

Soudržnost molekul tvořící vznikající částici je mimo jiné určena hodnotou parciálního tlaku par v okolí částice. Stabilizace částice je podmíněna vyšší hodnotou parciálního tlaku než je tlak nasycených par. Tlak nasycených par je definován jako rovnovážný parciální tlak nad plochým povrchem kapaliny za dané teploty, tedy stavem, kdy nedochází ke ztrátě ani zisku hmoty. U zakřivených povrchů je zapotřebí většího parciálního tlaku k udržení rovnováhy v porovnání s rovným povrchem. Zakřivení povrchu mění přitažlivé síly mezi molekulami na povrchu, a ty mohou snadněji opouštět povrch kapky. Aby nedocházelo k vypařování (ztrátě hmoty), parciální tlak par okolí kapky musí být vyšší než tlak nasycených par.

Částice formované procesem homogenní nukleace vznikají z přesycených par bez příspěvku dalších kondenzačních jader či iontů. Jednou z podmínek umožňující vznik částice o potřebném průměru, který vede ke stabilizaci a následnému růstu, je vysoký poměr přesycení S (Hinds, 1999). S je definován jako stupeň nasycenosti látky A ve vzduchu o teplotě T . Hodnotu S lze stanovit jako:

$$S = \frac{p_A}{p_A^S}, \quad (1.1)$$

kde p_A je parciální tlak látky A a p_A^S je tlak nasycených par látky A v rovnováze se svojí tekutou fází za teploty T . V případě, že $S < 1$ (parciální tlak je nižší než tlak sytých par) jsou páry nenasyčené; $S = 1$ jsou páry nasycené; $S > 1$ jsou páry přesycené. S můžeme definovat také prostřednictvím molekulární početní koncentrace látky A jako:

$$S = \frac{N_A}{N_A^S}, \quad (1.2)$$

kde N_A je početní koncentrace látky A v plynné fázi a N_A^S je početní koncentrace v podmínkách rovnováhy nasycení par ($S = 1$) (Seinfeld a Pandis, 2006).

Dále je zapotřebí dosažení rovnováhy, kdy saturační poměr za daných podmínek dosáhne Kelvinova poměru K_R (nedochází k růstu ani vypařování). Průměr (velikost) částice, která je v rovnováze, se označuje jako Kelvinův průměr d^* :

$$K_R = \exp\left(\frac{4\gamma M}{\rho R T d^*}\right), \quad (1.3)$$

kde γ značí povrchové napětí, M molekulární hmotnost, ρ hustotu kapaliny, R plynovou konstantu a T teplotu. Pro homogenní nukleaci je zapotřebí, aby klastr překonal bariéru volné energie a dosáhl kritické velikosti d^* . V podmínkách vyššího saturačního poměru S je kritická velikost nižší. Pokud je prostředí saturované

($S = 1$), je existence klastrů obsahující více molekul velmi vzácná a k nukleaci nedochází. Experimenty v přesycené vodní páře potvrdily, že formování částic je možné při S menším než 10, avšak homogenní nukleace nemůže začít s jednotlivými molekulami. Formování klastrů však může probíhat i v nesaturovaném prostředí. Za vhodných podmínek jsou klastry formovány kontinuálně, avšak pro nestabilitu se opět rozpadají. Když jsou páry přesycené – početní koncentrace klastrů je velká – dochází k vzájemným střetům molekul častěji. V přesyceném prostředí s vysokou koncentrací molekul a vysokou frekvencí srážek dochází k častějšímu vzniku aglomerátů, které překračují Kelvinův průměr d^* a ty se mohou stabilizovat a růst procesem kondenzace k vytvoření větší částice. Pro daný typ páry a teploty je pro popsání procesu definována kritická hodnota S (Hinds, 1999; Seinfeld a Pandis, 2006).

1.1.3.2 Heterogenní nukleace

Přítomnost kondenzačních jader nebo iontů podporuje vznik částic procesem heterogenní nukleace. K heterogenní nukleaci může docházet i při nízkých hodnotách přesycení a je primárním mechanismem pro vznik oblaků v atmosféře. Nukleace může probíhat na:

- Iontech
- Nerozpustných jádrech
- Rozpustných jádrech

Ionty vznikají při průchodu kosmického záření atmosférou a jejich běžná koncentrace je 10^3 iontů na cm^3 (Hinds, 1999).

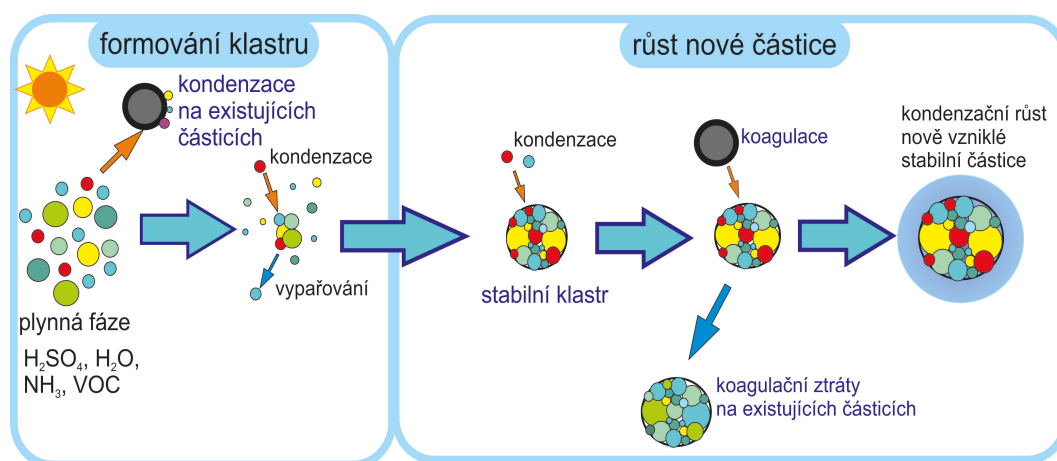
Účast nerozpustných jader na heterogenní nukleaci je podmíněn jejich velikostí, tvarem, chemickým složením a strukturou povrchu. Schopnost růstu takové částice procesem kondenzace je pak podmíněna zvlhčením povrchu a dosažením velikosti d^* .

Formování částic na rozpustných jádrech je pro tento proces nejdůležitějším mechanismem. Rozpustná částice (např. sůl) umožňuje růst částice procesem kondenzace i v nenasycené páře. Formování stabilních částic tak může probíhat vůči vodě jak v saturovaném, tak i v nesaturovaném prostředí. Přesycení nepřesahuje několik procent, jelikož formování částic a jejich růst na rozpustných jádrech spotřebovává přebytečné páry a zabraňuje tak dalším mechanismům být aktivními. Po zformování stabilní částice, které překonala průměr d^* pro daný saturační poměr, dochází k růstu procesem kondenzace. Rychlost růstu závisí na S , velikosti částice a relativní velikosti částice vzhledem ke střední volné dráze molekul ($\lambda = 66 \text{ nm}$). Když částice začíná růst, je její velikost pravděpodobně menší než λ a rychlost růstu je řízena kineticky (Hinds, 1999).

1.1.3.3 Nukleace v atmosféře

Formování částic v atmosféře je často spojeno s fotooxidací plyných látek. Z reakcí oxidu siřičitého, těkavých organických látek, aromatických uhlovodíků a dalších látek vzniká velké množství par potřebných ke vzniku nových částic (Zhang a kol., 2012). Klíčovou látkou pro nukleaci částic je kyselina sírová (H_2SO_4)

v plynné fázi (Gross a kol., 2018; Seinfeld a Pandis, 2006; Zhang a kol., 2012). Ta je produkována oxidací SO_2 . H_2SO_4 je rychle odstraňována z atmosféry díky kondenzaci na existujících aerosolových částicích, doba setrvání v atmosféře je přibližně 1 minuta a její koncentrace jsou úzce spojeny s denním cyklem slunečního záření. V mezní vrstvě atmosféry se na nukleaci kromě kyseliny sírové podílejí i další plyny, jako je amoniak, aminy a organické látky. Právě nízký tlak par kyseliny sírové a oxidovaných organických látek je řadí k důležitým složkám procesu nukleace (Zhang a kol., 2012). Vznik nových částic v atmosféře ilustruje schéma na Obr. 1.2. Plynné složky v atmosféře (např. H_2SO_4 , VOC, NH_3), mohou kondenzovat na již existujících částicích nebo vytvářejí klastry, které nestále vznikají a zanikají (Kulmala a kol., 2013). V případě, že dojde ke stabilizaci klastru (viz Část 1.1.3.1), jeho velikost může dále růst procesy kondenzace nebo koagulace (při kontaktu s již existujícími částicemi). Dobu setrvání nově vzniklé částice v atmosféře určují mimo popsané procesy i její fyzikální vlastnosti.



Obrázek 1.2: Schéma formování nových částic. Přepřacováno z: Pierce (2011); Witzsche (2011).

1.1.3.4 Události vzniku nových částic

Dochází-li k formování nových částic, je tento proces označován jako událost vzniku nových částic (New Particle Formation - NPF event). NPF události jsou charakteristické vysokými koncentracemi částic nukleačního módu přesahujícími početní koncentrace $10^4 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Zhang a kol., 2012). Prvotně byly považovány za vhodnější prostředí pro vznik nových částic vzdálené a venkovské oblasti oproti městským lokalitám. Upřednostnění tohoto procesu na oblasti s nižším stupněm znečištění bylo dáno i hodnotou kondenzačních ztrát (Condensation Sink - CS). Platí, že hodnoty CS jsou nižší v méně znečištěném prostředí, tedy nedochází k intenzivní kondenzaci par na již existujících částicích. Oproti tomu ve znečištěných oblastech, kde je k dispozici větší množství částic, dochází ke kondenzaci par na jejich povrchu, a tím je proces vzniku nových částic potlačen (Hamed a kol., 2007). V posledních letech však bylo formování nových částic pozorováno v mnoha typech prostředí, zahrnující volnou troposféru, městské i venkovské prostředí, přímořské i arktické oblasti (Kulmala a kol., 2004b; O'Dowd a kol., 2002; Pushpawela a kol., 2018; Rose a kol., 2015; Wehner a kol., 2007). Přímá měření ukazují, že oproti teoretickým předpokladům dochází i ve znečištěných oblastech k vysokým počtům výskytu NPF událostí (Bousiotis a kol., 2019; Chu a kol., 2019; Kulmala a kol., 2017). Jedním z vlivů na četnost NPF událostí v městských oblastech může být vyšší koncentrace jiných plynných látek a rychlost jejich produkce, která kompenzuje vysokou hodnotu CS (Bousiotis a kol., 2019; Kulmala a kol., 2004a, 2017).

1.2 Mezní vrstva atmosféry

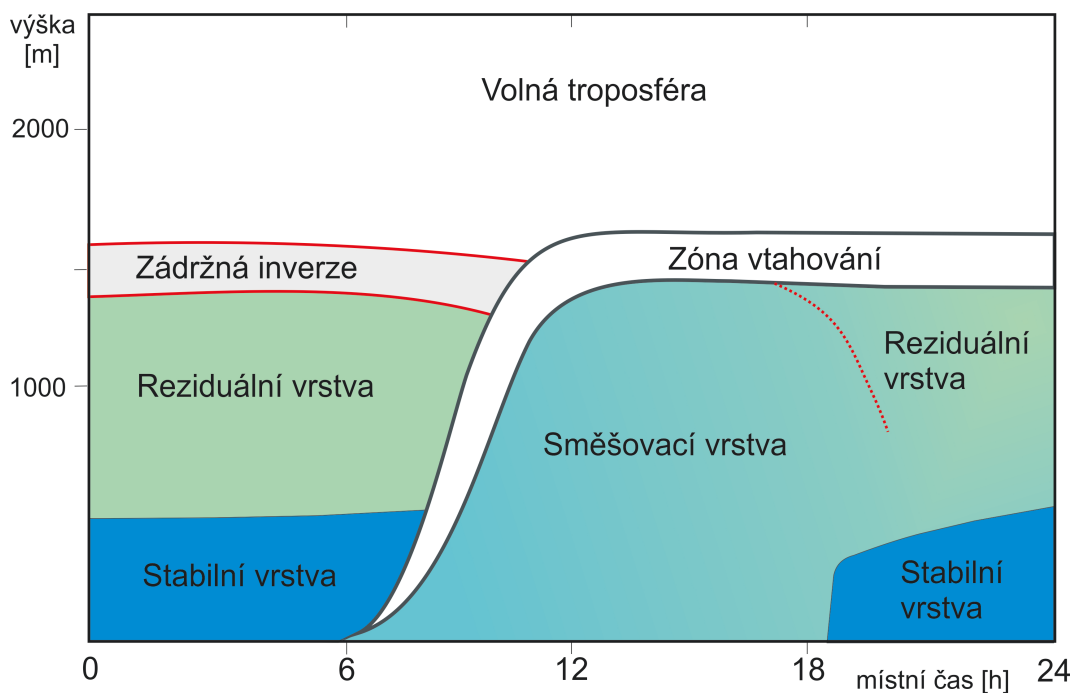
Mezní vrstva atmosféry je část troposféry, která je přímo ovlivněná vlastnostmi zemského povrchu. Dosahuje rozměrů od zemského povrchu do výšky stovek metrů až jednotek kilometrů. Mezi zemským povrchem a přiléhající vrstvou atmosféry dochází k interakcím v podobě přenosu hybnosti, tepelné energie, vlhkosti a působení sil odporu vznikajících při tření. Odezva na změny vyvolané charakterem povrchu trvá oproti zbylé části troposféry hodinu a méně (Sobíšek a kol., 1993; Stull, 2003). V mezní vrstvě převládá turbulentní pohyb vzduchu vznikající mechanicky či tepelnou konvekcí. Mechanické působení vzniká díky stříhu větru způsobené zvyšující se rychlostí větru od povrchu, kdy u povrchu je rychlost větru minimální. Tepelná konvekce je výsledkem zahřátí zemského povrchu slunečním zářením a následným přenosem tepla do relativně chladnější atmosféry (Berg a kol., 2013; Stull, 2016).

1.2.1 Struktura a vývoj mezní vrstvy atmosféry

Mezní vrstvu atmosféry lze rozdělit na jednotlivé podvrstvy, jejichž vznik, vývoj a zánik je řízen termickou konvekcí. Mezi hlavní části mezní vrstvy patří:

- Směšovací vrstva s významnou turbulencí
- Reziduální vrstva se slabou turbulencí
- Stabilní vrstva se sporadickou turbulencí

Jednotlivé vrstvy a jejich změny v průběhu dne jsou znázorněny na Obr. 1.3.



Obrázek 1.3: Denní cyklus vývoje jednotlivých vrstev a výšky mezní vrstvy atmosféry. Přepřacováno z: Collaud Coen a kol. (2014).

Směšovací vrstva (Mixing Layer - ML) je za bezoblačného počasí charakteristická silnou turbulencí, díky které dochází k vyrovnaní teplot a obsahu vodní páry v celém vertikálním profilu. Stejně tak jsou promíchávány i koncentrace znečišťujících látek. Mocnost ML je vázána na radiační ohřívání povrchu. Vertikální růst začíná asi půl hodiny po východu slunce a je spojen i se zvyšující se intenzitou turbulence. Maximálních rozměrů (1 až 2 km) dosahuje v pozdním odpolední. Oblačná nebo zatažená obloha snižuje množství dopadajícího slunečního záření k povrchu. Dochází tak k redukci termických proudů a k omezení vývoje směšovací vrstvy.

Reziduální vrstva (Residual Layer - RL) je pozůstatek směšovací vrstvy. Vzniká asi půl hodiny po západu slunce kvůli snižující se turbulenci následkem zanikajících termických proudů. Hodnoty meteorologických parametrů a koncentrace znečišťujících látek jsou stejné jako v rozpadlé ML. Během noci může docházet k dalším chemickým reakcím mezi znečišťujícími látkami a mohou se tak formovat nové sloučeniny. RL v některých případech existuje určitou dobu po východu slunce. Díky slunečnímu záření tak mohou proběhnout další chemické reakce mezi polutanty. Reziduální vrstva nemá přímý kontakt s povrchem, pod touto vrstvou se během noci formuje stabilní vrstva.

Stabilní vrstva (Stable Layer - SL) je v přímém kontaktu s povrchem a je charakteristická sporadickou turbulencí a stabilním zvrstvením. Jedná se o spodní část reziduální vrstvy. Vzniká v důsledku radiačního ochlazování zemského povrchu a následného ochlazení přiléhajícího vzduchu. Vítr při povrchu je velmi slabý, avšak ve vyšších výškách může docházet ke vzniku fenoménu nočních proudů (nocturnal jet). Noční proudy dosahují vysokých rychlostí a přispívají k horizontálnímu přenosu znečišťujících látek nebo vlhkosti.

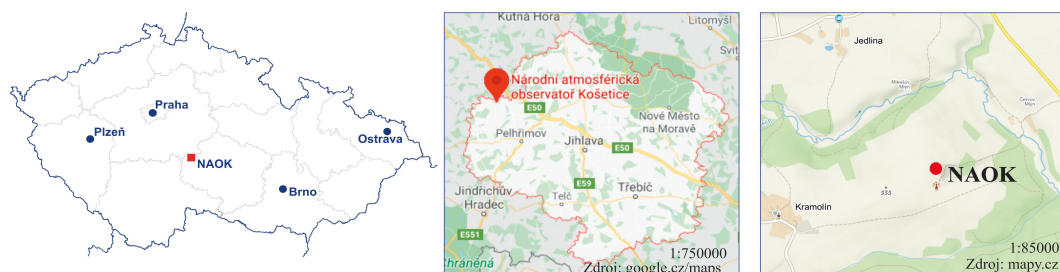
Mezní vrstvu atmosféry a volnou troposféru odděluje zóna vtahování. Jedná se o stabilní vrstvu na horní hranici směšovací vrstvy, která zadržuje stoupající termické proudy. Do této vrstvy je částečně vtahován vzduch z volné troposféry. Charakteristická je teplotní inverze – růst teploty s výškou (Stull, 2003).

2. Metody

2.1 Popis měřicí lokality a základní charakteristiky

Národní atmosférická observatoř Košetice (NAOK, $49^{\circ}34'24''$ s. š., $15^{\circ}4'49''$ v. d., 534 m n. m.) je venkovskou pozadovou stanicí na Českomoravské vrchovině (Obr. 2.1).

Součástí NAOK je Observatoř Košetice provozovaná Českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ), Atmosférický stožár Ústavu výzkumu globální změny AV ČR (ÚVGZ) a vybrané měřicí technologie Ústavu chemických procesů AV ČR (ÚCHP) a Masarykovy univerzity (MU). Observatoř Košetice je profesionální meteorologickou stanicí a stanicí kvality ovzduší ve Státní síti imisního monitoringu (SSIM).



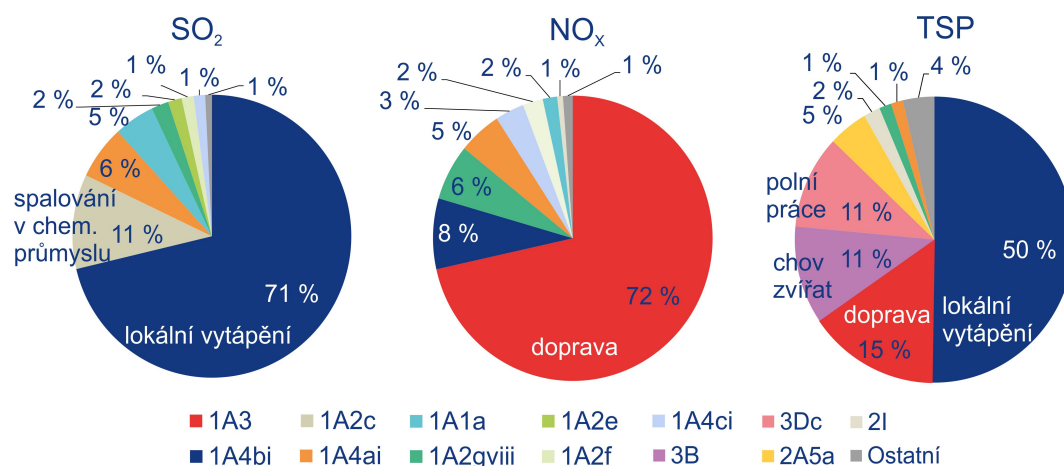
Obrázek 2.1: Lokalizace Národní atmosférické observatoře Košetice v národním, krajském a lokálním měřítku.

Místní krajinu kolem NAOK tvoří mozaika lesů, polí a luk. Ve vzdálenosti kolem 3 km je několik vesnic, některé z nich mají méně než 30 obyvatel, v největší vesnici Košetice žije 709 obyvatel (ČSU, 2020). Dálnice D1 s objemem dopravy 40 tisíc vozidel za den (RSD, 2020) je přibližně 7 km severovýchodním směrem od NAOK. Západně od stanice, ve vzdálenosti 7,5 km, je továrna specializující se na zpracování dřeva.

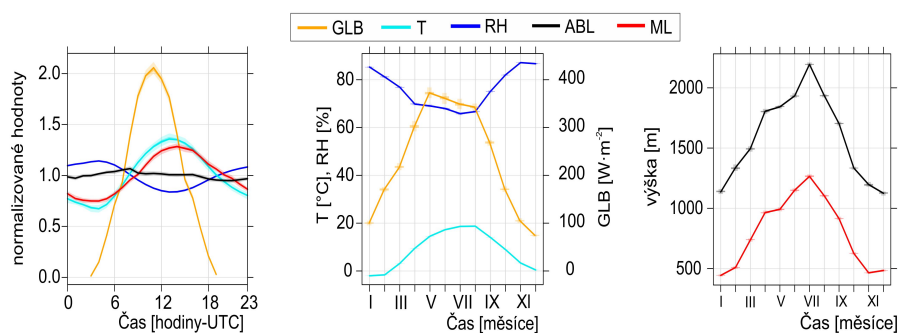
Dle výsledků emisní inventury pro rok 2016 je zřejmé, že největším zdrojem pro látky SO_2 , NO_x a celkových suspendovaných částic (Total Suspended Particles - TSP) je lokální vytápění, doprava, spalovací procesy z chemického průmyslu, chov hospodářských zvířat a zemědělské práce (Obr. 2.2).

Základní charakteristiku meteorologických podmínek (Tab. 2.1) a koncentrací znečišťujících látek v ovzduší (Tab. 2.2) na studované lokalitě v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018 ilustrují denní i roční chody meteorologických parametrů i koncentrací znečišťujících látek v ovzduší (Obr. 2.3 a Obr. 2.5).

Převládajícími směry větru byly západní a jihovýchodní (Obr. 2.4). Vývoj hodnot meteorologických prvků je typický - maxima dosahuje teplota, směšovací vrstva a globální záření kolem poledne respektive v teplé části roku - teplota (srpen - $19,8^{\circ}\text{C}$), směšovací vrstva (červenec - 1200 m) a globální záření (duben - $380 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$). Opačný vývoj registrujeme pro hodnoty relativní vlhkosti, jejíž nejvyšší hodnoty jsou měřeny ve večerních a nočních hodinách a v chladné části roku (listopad - 85 %) (Obr. 2.3).



Obrázek 2.2: Podíl jednotlivých zdrojů (sektorů Nomenclature for Reporting - NFR) na emisích SO₂, NO_x a TSP v roce 2016 na NAOK. Významy kódů jsou uvedeny v Příloze v Tab. A.1.



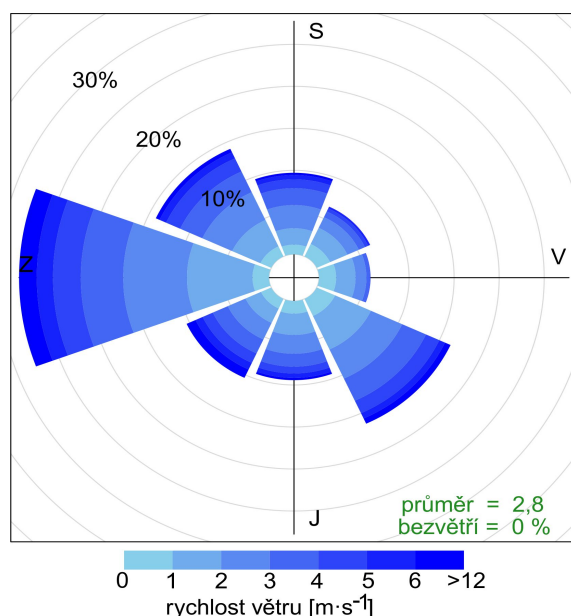
Obrázek 2.3: Průměrný denní a roční chod vybraných meteorologických prvků v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, ML - výška směšovací vrstvy.

WS	GLB	T	RH	ABL	ML
[m·s ⁻¹]	[W·m ⁻²]	[°C]	[%]	[m]	[m]
2,8	254,0	8,8	76,7	1596,2	815,5

Tabulka 2.1: Průměrné hodnoty vybraných meteorologických prvků v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. WS - rychlost větru, GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, ML - výška směšovací vrstvy.

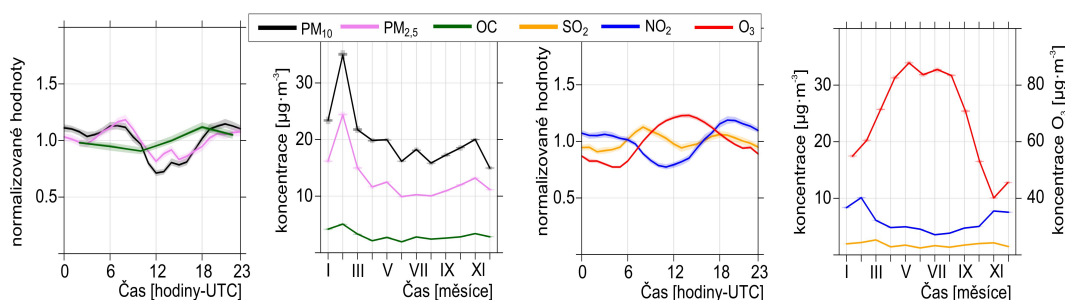
Denní a roční chody koncentrací znečišťujících látek v ovzduší odráží charakter jejich původu, zejména vliv antropogenních aktivit¹. Všechny látky kromě ozonu mají svůj zdroj, čímž je zejména nedokonalé spalování fosilních paliv (zahrnující jak vytápění tak i dopravu).

¹Výsledky hodnotící dlouhodobé trendy kvality ovzduší na NAOK byly publikovány ve spoluautorství v práci (Váňa a kol., 2020).



Obrázek 2.4: Větrná růžice v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK.

Nejvyšší koncentrace aerosolových částic do velikosti $10\ \mu\text{m}^2$ (Particulate Matter - PM_{10}) a aerosolových částic do velikosti $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), SO_2 a NO_2 jsou měřeny v ranních a večerních hodinách, což je důsledkem zvýšené produkce těchto látek antropogenní aktivitou a dále sníženým promícháváním ve směšovací vrstvě. Organický uhlík (OC) jako produkt spalování biomasy vykazuje nejvyšší koncentrace ve večerních hodinách.



Obrázek 2.5: Denní a roční chody koncentrací vybraných znečišťujících látek v ovzduší v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. PM_{10} - částice o velikosti do $10\ \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2,5}$ - částice o velikosti do $2,5\ \mu\text{m}$, OC - organický uhlík, SO_2 - oxid siřičitý, NO_2 - oxid dusičitý a O_3 - přízemní ozon.

Analogické chování se projevuje i v ročním chodu – kdy vyšší koncentrace jsou měřeny v chladné části roku (maxima PM_{10} : únor - $37,0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SO_2 : březen - $3,2\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NO_2 : únor - $10,0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, OC: únor - $5,1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Ozon vzniká fotochemickou reakcí a jeho koncentrace jsou tedy nejvyšší v teplé části roku (květen - $88,0\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) (Obr. 2.5).

²Částice, které projdou velikostně-selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr $10\ \mu\text{m}$ odlučovací účinnost 50 % (Zákon o ovzduší č. 201/2012, 2012).

PM ₁₀	PM _{2,5}	OC	SO ₂	NO ₂	O ₃
[µg·m ⁻³]	[µg·m ⁻³]	[µg·m ⁻³]	[µg·m ⁻³]	[µg·m ⁻³]	[µg·m ⁻³]
19,5	12,7	3,1	1,8	5,9	66,0

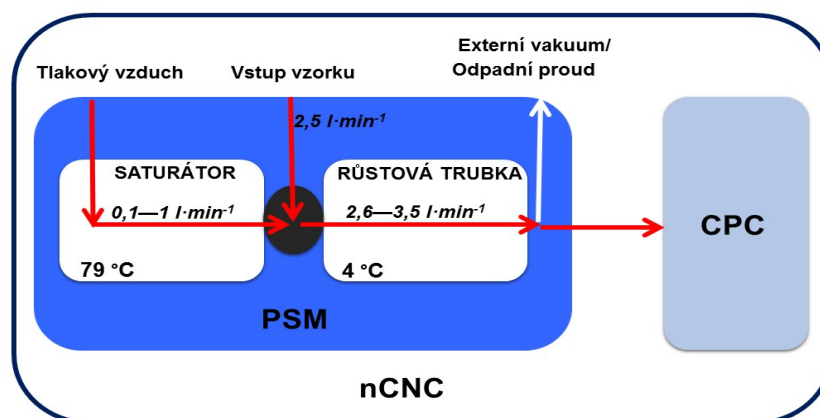
Tabulka 2.2: Průměrné koncentrace vybraných znečišťujících látek v ovzduší v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. PM₁₀ - částice o velikosti do 10 µm, PM_{2,5} - částice o velikosti do 2,5 µm, OC - organický uhlík, SO₂ - oxid siřičitý, NO₂ - oxid dusičitý a O₃ - přízemní ozon.

2.2 Metody měření

2.2.1 Měření početní koncentrace klastrů

Specializovaných přístrojů na měření nejmenších částic ve velikostním aerosolovém spektru bylo v minulosti vyvinuto několik. Měřicí principy, na kterých jsou přístroje založeny, mají určitá omezení, na které je třeba brát zřetel při jejich použití pro specifické druhy měření. Měření velikostní distribuce částic do 3 nm lze provádět například pomocí iontových spektrometrů (Air Ion Spectrometer – AIS, Neutral cluster and Air Ion Spectrometer – NAIS) a pohyblivostních analyzátorů (Balanced Scanning Mobility Analyzer – BSMA) (Mirme a Mirme, 2013). Pro tuto práci byl použit kondenzační čítač nanojader (nano Condensation Nucleus Counter – nCNC, A11, Airmodus).

Čítač nCNC se skládá z přístroje zvětšujícího velikost částic (Particle Size Magnifier - PSM) a kondenzačního čítače částic (Condensation Particle Counter - CPC). Schéma jednotlivých částí přístroje a prostupu vzorku společně s principem měření zobrazuje Obr. 2.6.

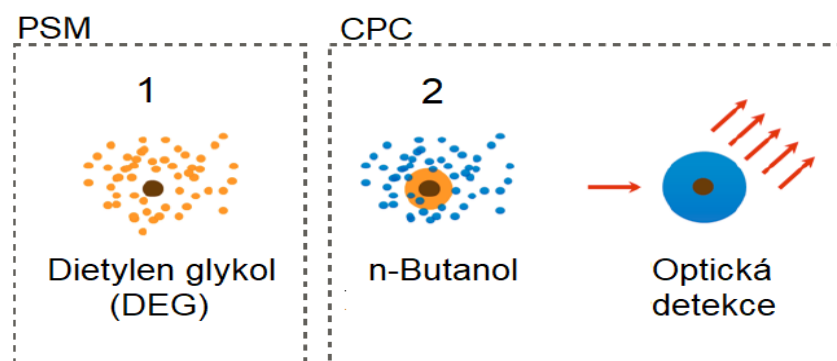


Obrázek 2.6: Schéma jednotlivých částí přístroje nCNC, šipky znázorňují postup vzorku přístrojem. Převzato z: Airmodus (2013).

PSM slouží jako první stupeň měřicí soustavy, kde klastry o velikosti od 1 nm rostou až do velikosti 90 nm (v ekvivalentním průměru pohyblivosti). Takto zvětšené částice postupují systémem dále do CPC, kde dochází k dalšímu růstu na

opticky měřitelnou velikost a částice jsou počítány. K aktivaci (zvětšení velikosti) nejmenších částic se v PSM jako kondenzační kapalina používá Dietylen-glykol (DEG). PSM se skládá ze saturátoru, směšovací oblasti a růstové trubky (Obr. 2.6). Čistý tlakový vzduch je přiváděn do saturátoru vyhřívaného na teplotu 79 °C. Zde dochází k mísení tlakového vzduchu s parami DEG. Vzorkovacím vstupem je vzorek veden do směšovací oblasti chlazené na 39 °C. V této části se turbulentním proudem mísí vzorkovaný vzduch s proudem vzduchu ze saturátoru. Ochlazením směsi dosahuje DEG stavu přesycení a začíná kondenzovat na klastrech. Ze směšovací oblasti vzorek pokračuje do růstové trubky s teplotou 4 °C. V růstové trubce částice dále rostou vlivem kondenzace par DEG na jejich povrchu. Část vzorku je přiváděna do CPC a část je odváděna ze systému jako součást odpadního toku (Airmodus, 2013).

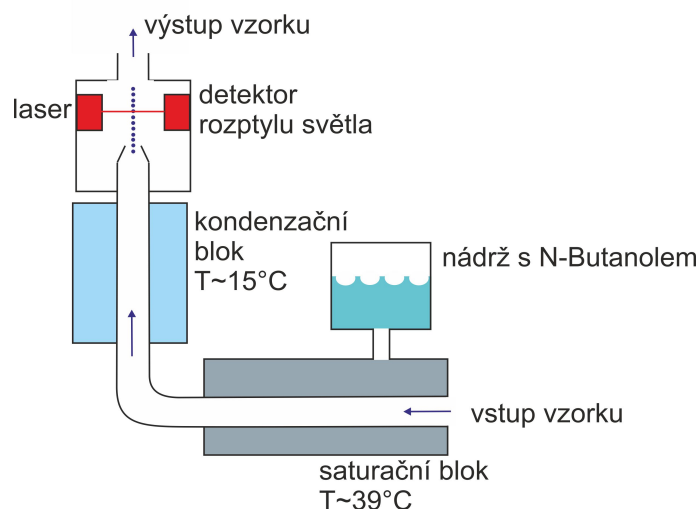
Vzorek s částicemi zvětšenými zkondenzovanými parami DEG je v CPC vystaven parám n-Butanolu. Tak dochází k dalšímu kondenzačnímu zvětšení plochy částic na opticky detekovatelnou velikost (Obr. 2.7), což umožňuje jejich počítání.



Obrázek 2.7: Schéma kondenzačního růstu částic v jednotlivých částech nCNC, část 1 znázorňuje zvětšení částic kondenzovanými parami DEG, část 2 ukazuje další zvětšení částic parami n-Butanolu. Převzato z: Airmodus (2013).

CPC pracuje na principu kondenzace butanolových par na částicích, které rostou z velikosti několika desítek nanometrů na opticky detekovatelnou velikost. Vzorkovaný vzduch je konstantním proudem přiváděn do vyhřívaného saturátoru (teplota závisí na typu přístroje), kde je mísen s butanolovými parami. Poté vzorek prochází chlazeným kondenzátorem. Změnou teploty se páry butanolu stávají přesycené a kondenzují na částicích. Aerosolové částice kondenzací par butanolu zvětšují svoji velikost až na mikrometrové kapky. Proud zvětšených kapek je tryskou usměrněn k optické detekční jednotce a dále je počítán průchod každé jednotlivé kapky skrz laserový paprsek. Početní koncentrace je vypočítána z počtu částic a objemového průtoku (Obr. 2.8) (Leibniz Institute for Tropospheric Research, 2012; WMO, 2016).

Měřicí program A11 k nCNC poskytuje tři možnosti nastavení měření – pevně stanovená limitní velikost, skenovací mód a uživatelsky nastavené velikosti. Měření hodnocená v této práci byla prováděna ve skenovacím módu, ve velikostním rozsahu 1,20–3,40 nm v 5 velikostních třídách (1,17–1,26 nm, 1,26–1,44 nm, 1,44–1,76 nm, 1,76–2,34 nm, 2,34–3,41 nm) a pro částice větší než 3,41 nm.



Obrázek 2.8: Schéma průchodu vzorku jednotlivými částmi CPC. Přepřacováno z: Centre for Atmospheric Science (2020).

2.2.2 Měření početního rozdělení velikosti aerosolových částic

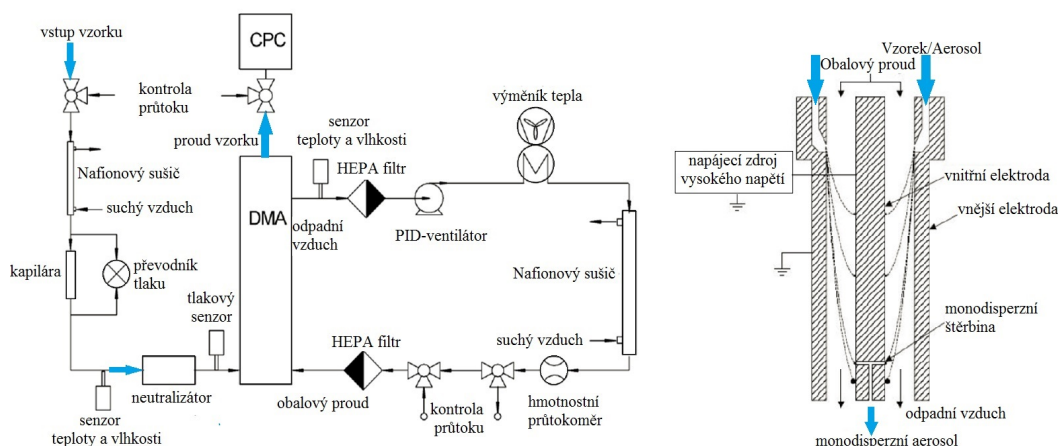
Počet částic v jednotlivých velikostních kategoriích, tedy početní rozdělení velikosti aerosolových částic, lze měřit na základě různých fyzikálních vlastností aerosolových částic. Jedná se například o pohyb částic v elektrickém poli (např. Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS, Bipolar Charge Aerosol Classifier - BCAC, Differential Mobility Spectrometer - DMS) (Intra a Tippayawong, 2007), nebo o jejich optické vlastnosti (např. Ultra High Sensitivity Aerosol Spectrometer - UHSAS, GRIMM Dust Monitor) (Burkart a kol., 2010; Kupc a kol., 2018). Pro tuto práci byl použit skenovací třídič pohyblivosti částic (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS).

Přístroj SMPS byl jako zakázkový produkt vyroben v laboratořích Institutu pro výzkum troposféry (Leibniz Institute for Tropospheric Research - IfT TROPOS). SMPS se skládá ze tří částí - bipolárního difúzního nabíječe (neutralizátoru), diferenciálního třídiče pohyblivosti částic (Differential Mobility Analyzer - DMA) a CPC. Schéma SMPS je zobrazeno na Obr. 2.9.

Vzorkovaný aerosol je veden skrz neutralizátor obsahující radioaktivní prvek ^{85}Kr . V neutralizátoru aerosol získává nový náboj působením pozitivních a negativních iontů, aby dosáhl bipolární rovnováhy.

Nabitý aerosol je dále veden do DMA, který slouží jako klasifikátor částic dle velikosti. V DMA jsou částice oddělovány na základě jejich pohyblivosti v elektrickém poli. Ta kromě dalších faktorů přímo úměrně závisí na náboji částice a nepřímo úměrně na velikosti částice. Vlastnosti DMA (délka, průměr vnitřní a vnější elektrody) umožňují výpočet napětí mezi elektrodami potřebný k přenosu částice s danou elektrickou mobilitou od místa vstupu do výstupu vedoucího do CPC (Wiedensohler a kol., 2012). Částice stejné velikostní třídy dále směřují do CPC, kde jsou počítány (princip měření CPC je uveden v Části 2.2.1).

Provoz (údržba a kalibrace) SMPS je řízen dle pravidel podmiňující účast v mezinárodním projektu Aerosol, Clouds and Trace Gases Research In-



Obrázek 2.9: Schéma jednotlivých částí SMPS vyrobené IFT TROPOS, detailní zobrazení DMA (vpravo) zobrazuje trajektorie částic s různou elektrickou mobilitou. Modré šipky znázorňují postup vzorku přístrojem. Převzato z: Leibniz Institute for Tropospheric Research (2012).

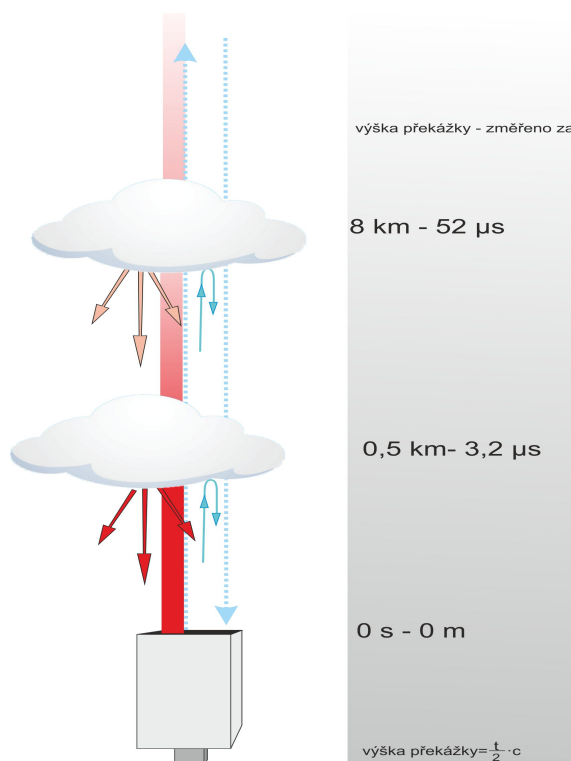
frastructure - ACTRIS. Tyto pravidla vycházejí ze Zprávy Světové meteorologické organizace č. 222 (WMO, 2016) a mimo jiné doporučují udržovat vlhkost vzorkovaného aerosolu pod 40 %. Vzhledem k doporučením je použit nafionový sušič a data naměřená při podmínkách nad stanovenou hodnotu vlhkosti jsou označována chybovým kódem.

2.2.3 Měření výšky mezní vrstvy atmosféry

Přístrojová technika používaná na měření výšky mezní vrstvy atmosféry (Atmospheric Boundary Layer - ABL) zahrnuje dva základní typy měření – využívání radiových vln (radiosondy, balónová a letová měření) a dálkový průzkum (Sodar, Mikrovlný radiometr, Light Detection and Ranging - Lidar). V posledních desetiletích jsou stále více využívány techniky dálkového průzkumu poskytující kvalitnější informace s možností téměř kontinuálního měření (Dang a kol., 2019). Pro potřeby této práce byla využita data z Ceilometru CL51 (Vaisala) náležící do kategorie dálkového průzkumu.

Principem měření Ceilometru CL51 je využití pulzní diodové laserové technologie Lidar. Prostřednictvím výkonného laseru (maximální výkon 27 W) jsou ve vertikálním směru vysílány krátké pulsy do atmosféry (vlnová délka $910 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ při teplotě 25°C). V případě, že se v trase průchodu laserového paprsku nachází překážka (např. mlha, oblaka, srážky), dochází k rozptylu paprsku. Přijímací fotodetektor umístěný v přístroji měří intenzitu zpětně rozptýleného paprsku. Doba zpoždění mezi vyslaným a přijatým signálem indikuje výšku překážky, v tomto případě nejčastěji výšku spodní základny oblaků (Vaisala, 2010). Kromě výšky oblačnosti tento typ Ceilometru měří i výšku ABL. K tomu je využívána gradientová metoda založená na předpokladu, že v určité vrstvě atmosféry je alespoň mírně vyšší koncentrace aerosolu v porovnání s koncentracemi aerosolu ve vrstvě vzduchu nad ní. Tedy, že existuje rozdíl mezi koncentracemi aerosolu uvnitř mezní vrstvy a nad ní. Změna koncentrace se projevuje výrazným posunem intenzity přijatého signálu z relativně silného zpětného rozptylu uvnitř

vrstvy (vyšší koncentrace aerosolu) vůči nízkému rozptylu ve vrstvě nad ní (nízké koncentrace aerosolu) (Munkel a Roininen, 2010).



Obrázek 2.10: Princip měření Ceilometrem využívající technologii Lidar. Přepřacováno z: Munkel a Roininen (2010).

2.2.4 Časové pokrytí dat a doplňková data

V této práci jsou zpracovávána data v časovém úseku srpen 2016–prosinec 2018. Kritériem bylo 75 % platných údajů za 24 hodin měření, výjimku tvoří hodnoty výšky ML a ABL, kde jako kritérium bylo pouze 50 % platných údajů za 24 hodin. Tato výjimka se odvíjí od značného množství chybějících údajů získaných během měření.

Nejvyšší pokrytí dat mají měření meteorologických parametrů (bez výpadku) a měření znečišťujících látek v rámci Státní sítě imisního monitoringu ČHMÚ. Konkrétně se jedná o SO_2 , CO , O_3 , NO_X^3 , PM_{10} a $\text{PM}_{2,5}$. Tyto látky jsou měřeny automatickými analyzátory a podléhají přísným kritériím pro možnost hodnocení kvality ovzduší (dle přílohy I směrnice 2008/50/ES a přílohy IV směrnice 2004/107/ES), kdy musí být splněn požadavek minimálního sběru údajů ve výši 90 %. Z tohoto důvodu jsou výpadky výše uvedených měření minimální (Obr. 2.11).

Data z SMPS mají až na souvislý výpadek dat na přelomu roku 2016 a 2017

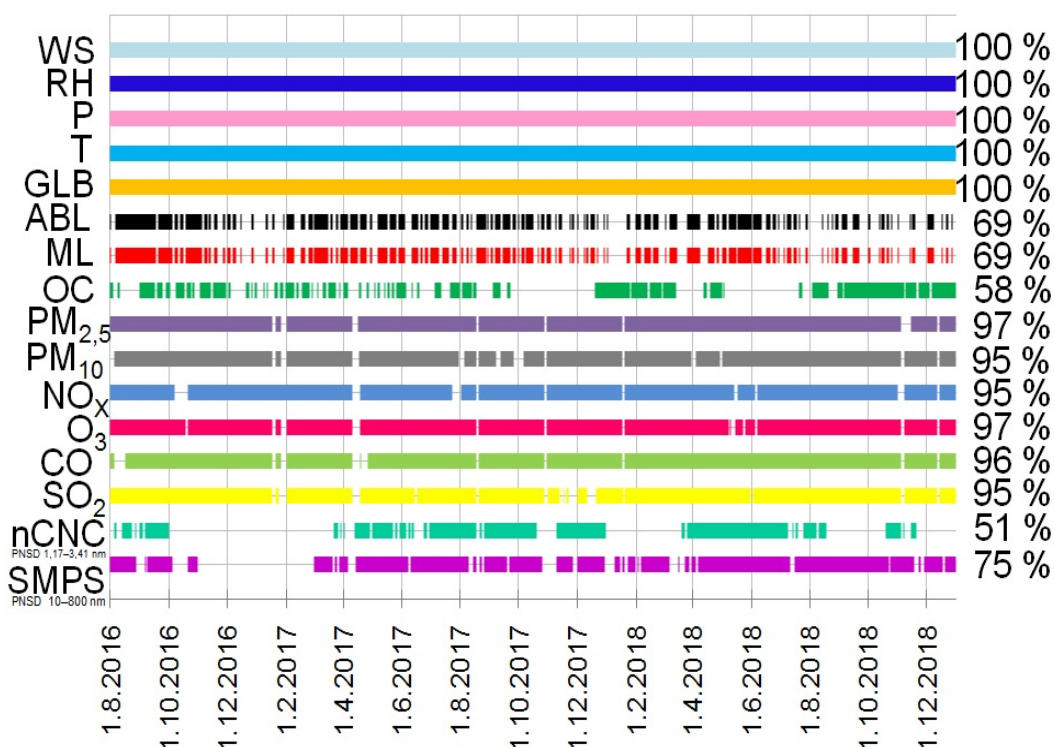
³Koncentrace NO_X jsou tvořeny oxidem dušičitým (NO_2) a oxidem dusnatým (NO), na sledované lokalitě jsou koncentrace NO zanedbatelné. Koncentrace NO_X a NO_2 jsou téměř identické, v této práci se vyskytují obě veličiny, jež mohou být z uvedených důvodů zaměnitelné.

téměř spojitě pokrytí. Stejně jako u analyzátoru pro měření ECOC⁴ (pro tuto studii byl použit jen OC) jsou výpadky způsobeny nutností kalibrace nebo drobnými poruchami.

Data tvořící základ této práce jsou z přístroje nCNC. Přístroj byl instalován na stanici v obdobích, kdy byl předpokládán zvýšený výskyt NPF událostí a kdy nebyl využit na jiné experimenty. Během téměř 2,5 let měření došlo i k drobným poruchám, které měření přerušily.

Nejnižší pokrytí dat pochází z měření výšky ABL, kde docházelo k častým výpadkům měření kvůli výchozímu nastavení přístroje. Ten dovoluje měřit jak výšku ABL tak i výšku spodní základny oblaků. Mnohdy však přístroj nedokáže měřit oba parametry najednou a tak docházelo ke ztrátě dat.

Informace o přístrojové technice a časovém rozlišení dat včetně doplňkových měření (meteorologické parametry, koncentrace znečišťujících látek) uvádí Tabulka 2.3.



Obrázek 2.11: Časové pokrytí dat využitých v této studii v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. SMPS - skenovací třídič pohyblivosti částic, nCNC - kondenzační čítač nanojader, SO₂ - oxid siřičitý, CO - oxid uhelnatý, O₃ - přízemní ozon, NO_x - oxidy dusíku, PM₁₀ - částice o velikosti do 10 μm, PM_{2,5} - částice o velikosti do 2,5 μm, OC - organický uhlík, ML - výška směšovací vrstvy, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, P - tlak vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, WS - rychlost větru.

⁴Výsledky z měření ECOC byly publikovány ve spoluautorství v pracích Mbengue a kol. (2018) a Mbengue a kol. (2020).

Veličina	Výrobce, typ přístroje	Časové rozlišení
PNSD 10–800 nm	IfT TROPOS, SMPS zakázkový produkt	5 min
PNSD 1,17–3,41 nm	Airmodus, nCNC A11	4 min
SO ₂	Teledyne Advanced Pollution Instr., T100	10 min
CO	Teledyne Advanced Pollution Instr., T300	1 hod
O ₃	Teledyne Advanced Pollution Instr., T400	1 hod
NO _x	Teledyne Advanced Pollution Instr., T200	1 hod
PM ₁₀	Environnement SA, MP101M	1 hod
PM _{2,5}	Environnement SA, MP101M	1 hod
OC	Magee Scientific, Sunset model 4G	4 hod
ML a ABL	Vaisala, Ceilometer CL51	16 sec
GLB	Kipp & Zonen, CMP-11	10 min
T	Vaisala, HMP 155	10 min
P	Comet, C4141	10 min
RH	Vaisala, HMP 155	10 min
WS	Vaisala, WAA 251	10 min
WD	Vaisala, WAV 151	10 min

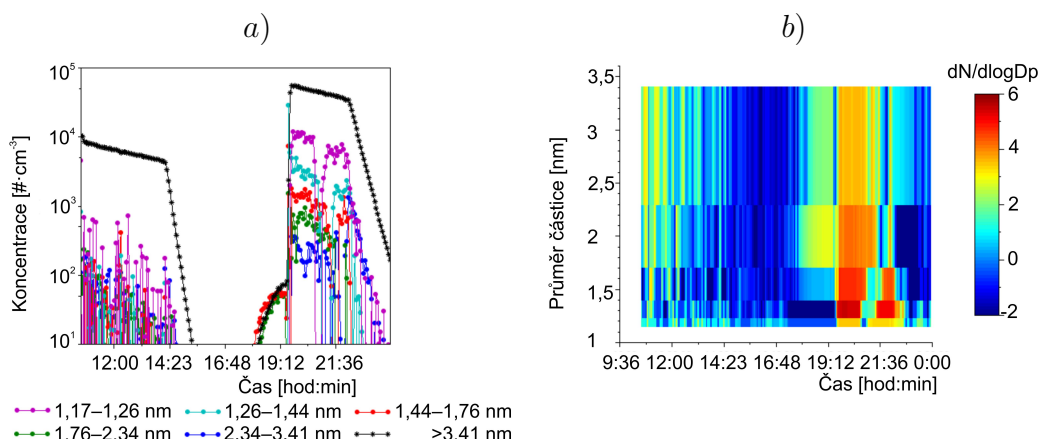
Tabulka 2.3: Přehled měřených veličin, použité přístrojové vybavení a časové rozlišení dat. PNSD - početní rozdělení velikosti částic, SO₂ - oxid siřičitý, CO - oxid uhelnatý, O₃ - přízemní ozon, NO_x - oxidy dusíku, PM₁₀ - částice o velikosti do 10 µm, PM_{2,5} - částice o velikosti do 2,5 µm, OC - organický uhlík, ML - výška směšovací vrstvy, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, P - tlak vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, WS - rychlost větru, WD - směr větru.

2.3 Metody zpracování dat

2.3.1 Data početní koncentrace klastrů

Kontinuální měření početní koncentrace klastrů přístrojem nCNC probíhalo za nastavení přístroje do skenovacího módu s opakováním každé 4 minuty. Po dobu jednoho skenu byly měřeny počty klastrů v 5 velikostních kategoriích od 1,17 do 3,41 nm, a počty částic větší než 3,41 nm. Výsledky jednotlivých skenů se automaticky ukládaly do denního souboru dat. Denní soubory dat byly dále zpracovány v programu SciLab verze 5.2.2 (EIS Group, 2015) s použitím speciálního skriptu poskytovaného výrobcem nCNC - firmou Airmodus. Skript pod názvem *A11_Inversion_Gui.sce* (Airmodus, 2018) slouží k inverzi dat. Výpočet invertovaných dat závisí na technických parametrech nastavení vzorkovací sestavy, např. na délce a průměru odběrové trubky.

Kvalita měřených dat byla kontrolována dle grafických výstupů generovaných programem. Neúplná či chybná měření signalizující poruchu přístroje byla ze zpracování vyřazena (Obr. 2.12). Ze zpracování byla dále vyřazena data indikující špatné měření - tedy data s hodnotou pod $1 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$ a dále data přesahující koncentraci $10^5 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$, která byla nekonzistentní s výsledky v předchozím a následujícím skenu.



Obrázek 2.12: Ukázka chybného měření a jeho grafického znázornění po inverzi. Obrázek a) ukazuje počet klastrů v jednotlivých velikostních kategoriích, obrázek b) znázorňuje normalizované denní spektrum koncentrace klastrů. Měření z toho dne (20. 6. 2017) bylo z dalšího zpracování vyřazeno.

2.3.2 Určení událostí formování nových částic (NPF) z dat nCNC

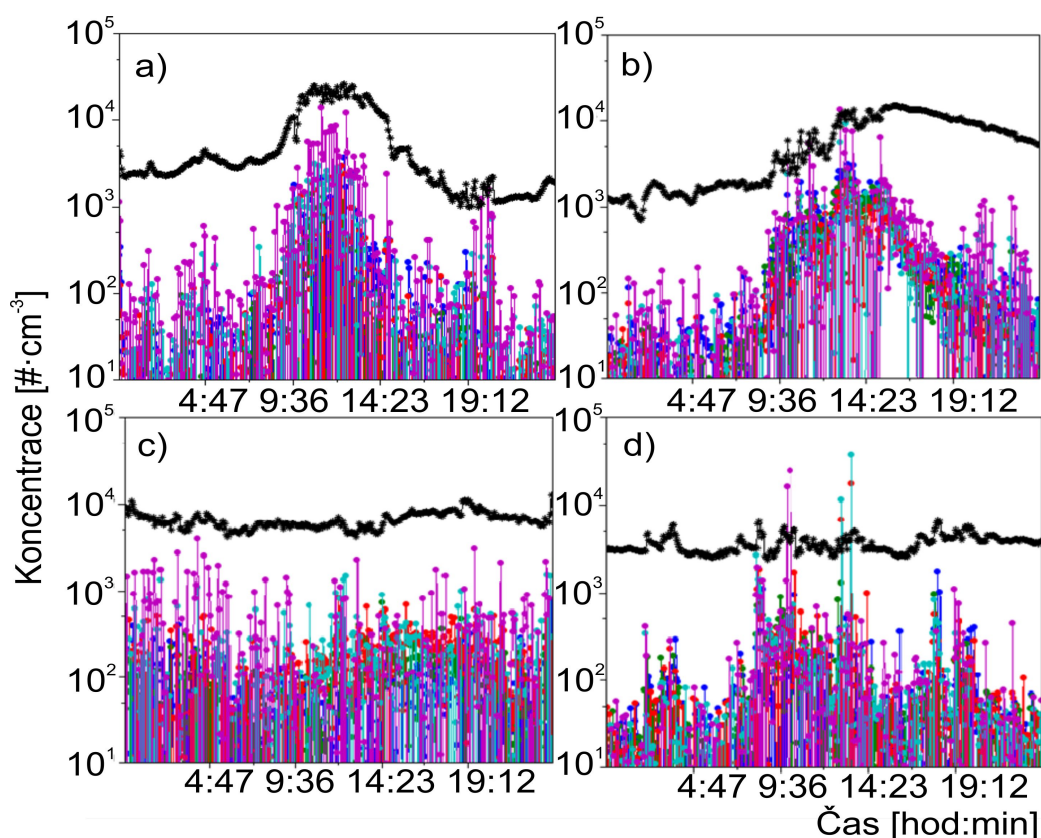
Pro analýzu podmínek vedoucích k formování klastrů, které se stabilizují a dále rostou procesy kondenzace, je klíčové rozlišit v dostupných datech dny, kdy jsou formovány nové částice. Vznik nových částic (NPF události) lze identifikovat z denních spekter počtu aerosolových klastrů jak uvádí např. Gross a kol. (2018); Pushpawela a kol. (2018); Kulmala a kol. (2017). Uvedené metodiky jsou však

značně odlišné od metodiky použité dále v této studii (Část 2.3.4). Pro harmonizaci obou metod byla vytvořena vlastní metodika pro klasifikaci dat z nCNC. Jednotlivé dny jsou klasifikovány na tři základní typy: události vzniku částic (NPF), události bez vzniku částic (NON) a nedefinované události (UND). Metodika vychází z hodnocení denních spekter a koncentrací klastrů v jednotlivých velikostních třídách a tvaru křivky zobrazující koncentrace částic nad 3,41 nm.

NPF události byly dále rozděleny na dva typy: NPF - 1 a NPF - 2. NPF - 1 je událost, kdy dochází k nárůstu počtu klastrů o jeden až dva řády a tento nárůst se odráží i ve zvýšení celkového počtu částic. Nárůst celkového počtu částic trvá alespoň hodinu a poté klesá na téměř původní hodnotu (Obr. 2.13 a). NPF - 2 se liší průběhem změny celkového počtu částic. Po dosažení maximální hodnoty počtu klastrů dochází u celkového počtu částic k velmi pozvolnému poklesu hodnot (Obr. 2.13 b).

Pro dny klasifikované jako NON události jsou typické stabilní hodnoty celkového počtu částic a nevýrazné změny v počtech klastrů (Obr. 2.13 c).

UND události jsou charakteristické mírnými změnami v jinak stabilní koncentraci celkového počtu částic. Počty klastrů se krátkodobě zvyšují o jeden až dva řády, avšak celkový počet částic se dlouhodobě nemění, dochází pouze k mírným fluktuacím (Obr. 2.13 d).



Obrázek 2.13: Ukázka typických výsledků denní variability klastrů měřených přístrojem nCNC, jež jsou klasifikovány jako a) události vzniku nových částic NPF - 1, b) události vzniku nových částic NPF - 2, c) události bez vzniku částic NON a d) nedefinované události UND.

2.3.3 Data početního rozdělení velikosti částic

Početní rozdělení velikosti částic (Particle number size distribution - PNSD) bylo měřeno přístrojem SMPS ve velikostním rozsahu 10–800 nm v 70 velikostních kategoriích. Měření probíhalo s časovým rozlišením 5 minut. Jednotlivá měření jsou podobně jako u nCNC ukládána do denních souborů, ke každému dni navíc existuje soubor obsahující diagnostické údaje z přístroje. Tato diagnostická data slouží k první kontrole dat při jejich inverzi v programu TROPinv (Leibniz Institute for Tropospheric Research, 2014), spustitelným softwarem labVIEW (National Instruments, 2020). Během zpracování dat dochází ke korekci na mnohonásobný náboj na částicích (Pfeifer a kol., 2014), do výpočtů vstupují i parametry jako je délka a průměr vzorkovacích trubek, protože se započítávají například také difúzní ztráty (Wiedensohler a kol., 2012).

Data PNSD z lokality NAOK mají již více než desetiletou historii, jejich kontrola a zpracování probíhá specializovaným programem navrženým na ÚCHP. Proces zpracování dat obsahuje stejné parametry jako popsaná metoda. Zpracovaná data jsou vizualizována v denním kroku na interním webu, což umožňuje rychlou kontrolu kvality měření. Obě metody zpracování dat obsahují pravidla pro přiřazení chybových kódů informující o kvalitě dat. Kódy jsou přiřazovány při nesplnění stanovených parametrů průtoků v přístroji (odchylka ± 5 –20 %), překročení vlhkosti vzorku (nad 40 %), měření příliš vysokých nebo nízkých hodnot (odchylka od čtyřnásobku hodnoty směrodatné odchylky v lognormálním rozdělení).

Chybové kódy se přiřazují i pro chybějící data nebo při působení okolního vlivu na měření (např. orba pole, průjezd automobilu, sečení trávy). Přiřazování chybových kódů vychází z požadavků mezinárodní databáze EBAS (NILU, 2006), které jsou navázány na reporty Světové meteorologické organizace (World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch - WMO/GAW) (WMO, 2016) a požadavky Programu spolupráce při monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu látek znečišťujících ovzduší v Evropě (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe - EMEP) a projektu ACTRIS.

Z těchto důvodů je sledování kvality dat a jejich použitelnost pro zpracování jednodušší. Data, která obsahovala chybové kódy označující měření jako neplatná, byla z dalšího zpracování vyřazena.

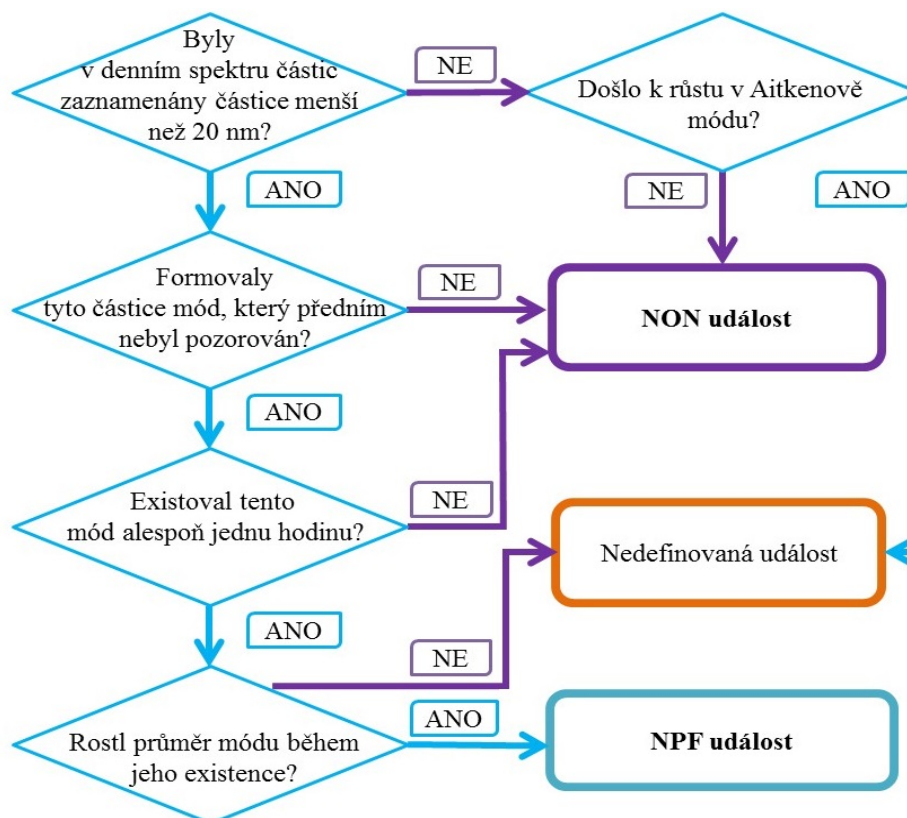
2.3.4 Určení událostí formování nových částic (NPF) z dat SMPS

Klasifikace dní, při kterých docházelo k formování nových částic, vychází z postupu Dal Maso a kol. (2005), která byla použita např. v pracích Bousiotis a kol. (2019); Dada a kol. (2017); Ling a kol. (2019); Nieminen a kol. (2018); Zhang a kol. (2016). Metoda je založena na vizuální kontrole dat naměřených přístrojem SMPS a odvozených charakteristik, jako je například určení polohy módu. Na základě dat ze spektrometru SMPS byly dny klasifikovány na tři kategorie:

- dny s událostmi vzniku nových částic (New Particle Formation - NPF)
- dny bez události vzniku nových částic (No New Particle Formation - NON)

- nedefinované dny (Undefined - UND)

Den byl klasifikován jako den s NPF událostí, pokud byl v denním spektru identifikován mód částic ve velikosti do 20 nm (nukleační mód). Současně tento mód musel existovat alespoň hodinu a vykazovat známky růstu. Pokud nebyla některá z uvedených kritérií splněna, byl den dle pravidel ve schématu klasifikován jako den bez události formování částic (NON) a nebo jako nedefinovaný (UND). V případě, že nebylo jednoznačně jasné, zda se jedná o NPF či NON událost, byla taková denní spektra klasifikována jako UND (Obr. 2.14).



2.3.5 Popisné charakteristiky

Kondenzační ztráty (Condensation Sink - CS) určují rychlost, jakou molekuly plynů kondenzují na již existujících částicích (rychlost ztráty plyných molekul) (Kulmala a kol., 2004a). CS jsou ovlivněny úrovní znečištění ovzduší, tedy jak množstvím existujících částic tak i plynů. Vysoká hodnota CS znamená odstraňování kondenzovatelných par již existujícími částicemi (Zhang a kol., 2016). V několika studiích však bylo zjištěno, že vysoká úroveň CS může být pozorovaná společně se zvýšeným výskytem NPF událostí, a to díky vyššímu příspěvku kondenzovatelného materiálu, vyskytujícímu se zejména ve znečištěných oblastech (Bousiotis a kol., 2019; Chu a kol., 2019; Kulmala a kol., 2017). CS byly počítány integrací PNSD v rozmezí 1,17–800,00 nm (výsledky z měření nCNC a SMPS dohromady) jako (Kulmala a kol., 2004a):

$$CS = 2\pi D \int D_p \beta_M(D_p) n(D_p) dD_p = 2\pi D \sum_i \beta_M D_{pi} N_{pi} , \quad (2.1)$$

kde D je difúzní koeficient, D_p je průměr částice, β_M je korekční faktor přechodového režimu, n je početní koncentrace, D_{pi} je průměr částice i -té velikostní kategorie, N_i je početní koncentrace v i -té velikostní kategorii.

Pro výpočet difúzního koeficientu byl zvolen difúzní koeficient pro kyselinu sírovou, která by měla být složkou atmosféry podporující vznik nových částic. $D_{H_2SO_4}$ byl počítán dle (Pushpawela a kol., 2018):

$$D_{H_2SO_4} = (5,0032 \cdot 10^{-6}) + (1,04 \cdot 10^{-8}T) + (1,64 \cdot 10^{-11}T^2) + (1,566 \cdot 10^{-14}T^3) , \quad (2.2)$$

kde T je průměrná teplota za sledované období.

Korekční faktor přechodového režimu β_M byl počítán dle rovnice Fuchs a Sutugin (1971):

$$\beta_M = \frac{Kn + 1}{1,33\alpha^{-1}Kn^2 + 1,33\alpha^{-1}Kn + 0,38\alpha^{-1}Kn + 1} , \quad (2.3)$$

kde Knudsenovo číslo Kn je rovno poměru střední volné dráhy částic ($\lambda = 66$ nm) a průměru částic (Hinds, 1999), α je akomodační koeficient s předpokládanou hodnotou 1 (použito např. ve Škrabalová a kol. (2015)).

Koagulační ztráty (Coagulation Sink - Cc), jako parametr reprezentující míru koagulace nově vzniklé částice dané velikosti na již existujících částicích, byly spočteny dle Kulmala a kol. (2012):

$$Cc = C_{coag_{dp}} = CS \left(\frac{0,71}{D_p} \right)^{-1,60} , \quad (2.4)$$

kde CS jsou kondenzační ztráty a D_p průměr částice.

Dle postupu uvedeném v Dal Maso a kol. (2007) musí být pro tento výpočet výsledky měření z SMPS přepočteny na reálnou vlhkost. Jak je uvedeno v Části 2.3.3, vzorkovaný vzduch v SMPS byl sušen, oproti vzorku nCNC, kde sušení vzorku neprobíhalo. Přepočet velikostního spektra SMPS byl proveden dle upraveného vzorce Ziemba a kol. (2013):

$$N_{D_{p_{amb}}} = N_{D_{p_{dry}}} \left(\frac{1 - \frac{RH_{amb}}{100}}{1 - \frac{RH_{dry}}{100}} \right)^{-\gamma} , \quad (2.5)$$

kde $N_{Dp_{amb}}$ je početní koncentrace částic daného průměru při reálné vlhkosti vzduchu, $N_{Dp_{dry}}$ je početní koncentrace částic daného průměru sušeného vzorku, RH_{amb} je reálná vlhkost vzduchu, RH_{dry} vlhkost na kterou byl vzorek v SMPS sušen. Parametr γ je dán jako $\gamma = -3,116 \cdot 10^5 \cdot D_p - 0,0847$ dle Dal Maso a kol. (2005).

Rychlost koagulačních ztrát udávající rychlost ztráty částic procesem koagulační byl vypočten dle Dal Maso a kol. (2007):

$$F_{coag} = N_{dp} C_{coag_{dp}} , \quad (2.6)$$

kde N_{dp} je početní koncentrace v částic daného průměru.

Rychlost růstu částic (Growth Rate - GR) odráží sumu několika procesů zahrnující konverzi plyn-částice, podává tedy zásadní informaci o procesech ovlivňujících růst částic (Kuang a kol., 2012). Rychlost růstu čerstvě formovaných částic během NPF událostí je vyjádřena změnou hodnoty středního geometrického průměru (Geometric Mean Diameter - GMD) částic menších než 100 nm (Jeong a kol., 2010):

$$GR = \frac{\Delta GMD}{\Delta t} , \quad (2.7)$$

kde Δt je časový interval mezi počátkem a koncem růstu, GMD bylo vypočteno dle (Hinds, 1999):

$$GMD = \exp \frac{\sum_i (\ln D_{pi}) N_i}{\sum_i N_i} , \quad (2.8)$$

kde D_{pi} je průměr částice i-té velikostní kategorie a N_i je početní koncentrace v i-té velikostní kategorii.

Rychlost formování nových částic (Formation Rate - FR) byla vypočtena dle postupu uvedeném v Dal Maso a kol. (2007):

$$FR = \frac{dN_{dp}}{dt} + (N_{dp} C_{coag_{dp}}) , \quad (2.9)$$

kde dN_{dp} je změna početní koncentrace částic daného průměru v čase t , N_{dp} je početní koncentrace částic daného průměru a $C_{coag_{dp}}$ jsou koagulační ztráty částic dané velikosti.

Jak je uvedeno v Části 1.1.3.3, H_2SO_4 je pro nukleaci částic jednou z klíčových složek atmosféry. Tato látka však není na studované lokalitě měřena. Její teoretické koncentrace $Proxy_{H_2SO_4}$ byly vypočteny dle postupu (Petäjä a kol., 2009):

$$Proxy_{H_2SO_4} = \frac{koncentrace[SO_2]GLB}{CS} , \quad (2.10)$$

kde GLB jsou hodnoty globálního záření a CS jsou kondenzační ztráty.

2.3.6 Určení polohy zdrojů

2.3.6.1 Určení polohy lokálních a regionálních zdrojů

Odhady polohy zdrojů znečištění, které jsou buď jeho původci nebo ovlivňují danou proměnou, byly vypočteny s využitím funkce podmíněné pravděpodobnosti (Conditional Probability Function - CPF). Výsledky CPF funkce byly vizualizovány pomocí polárních grafů v programu R v balíku Openair (Carslaw a Ropkins, 2012). CPF polární grafy zobrazují pravděpodobnost výskytu vyšší koncentrace (hodnoty) vybrané veličiny při dané rychlosti a směru větru než je stanovený limit. Pro tuto práci byl jako limit použit 3. kvartil.

2.3.6.2 Vliv dálkového transportu

Vliv dálkového transportu byl vypočítán na základě zpětných trajektorií vygenerovaných programem HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT_4 model) (Draxler, R.R., Rolph, 2013). Základem pro výpočet trajektorií byla meteorologická data (Global Data Assimilation System - GDAS) s rozlišením $1^\circ \times 1^\circ$. Vypočtené trajektorie byly podkladem pro výpočet funkce potenciálního příspěvku zdroje (Potential Source Contribution Function - PSCF) a pro shlukovou analýzu.

PSCF byla zpracována prostřednictvím modulu TrajStat v programu MeteorInfoMap (Wang a kol., 2009). PSCF odhaduje pravděpodobnost geografické polohy zdroje a jeho potenciálního příspěvku ovlivňující danou proměnou a určuje překročení stanovené limitní hodnoty (v tomto případě 3. kvartil). Hodnota blízká 1 znamená nejvyšší pravděpodobnost výskytu zdroje v daném místě. Výpočet byl proveden pro velikost mřížky $1^\circ \times 1^\circ$.

Pro shlukovou analýzu byly použity zpětné trajektorie s různou frekvencí výpočtu (v Části 3.5.1 frekvence 2 hodiny, v Části 3.6.1 s frekvencí 6 hodin) s počátkem vždy v 00:00 UTC. Z trajektorií byly dále vygenerovány průměrné shluky (klastry) vzdušných hmot s různou oblastí vzniku.

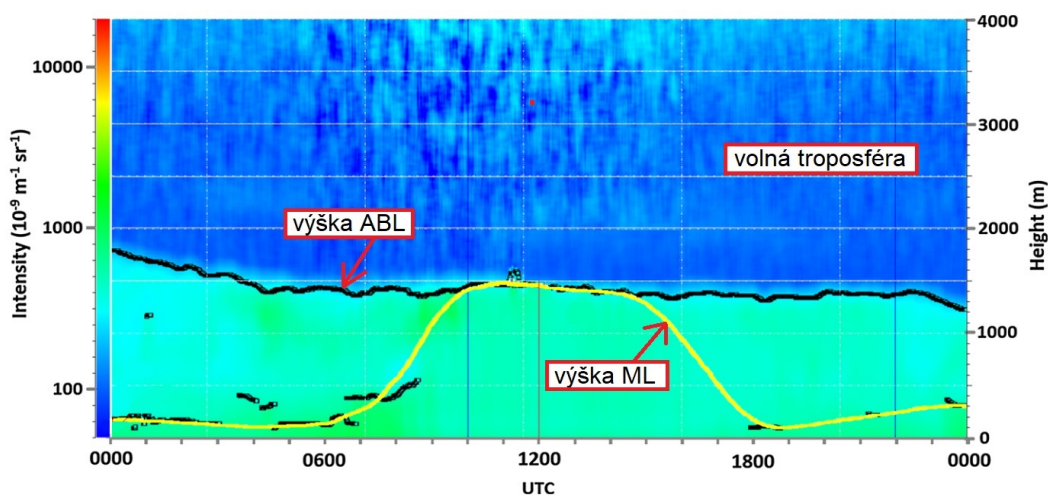
2.3.7 Výška mezní vrstvy atmosféry

Výška ABL byla měřena přístrojem Ceilometer CL51, Vaisala. Přístroj měří v časovém rozlišení 16 sekund. Výsledky z každého měření jsou ukládány do dvou různých souborů. První soubor obsahuje hodnoty intenzity zpětného rozptylu, druhý soubor obsahuje hodnoty výšky mezní vrstvy a výšky spodní základny oblaků. Pro potřeby této práce byla využita data z druhého souboru obsahující údaje o výšce ABL. Tento soubor obsahuje data rozdělena na tři kategorie obsahující hodnoty výšky ABL a tři kategorie s hodnotami výšky spodní základny oblaků. Pro zpracování denní variability výšky ABL byla použita data z prvních třech kategorií. Data z Ceilometru tímto způsobem nejsou obvykle zpracovávána, původce dat (ÚVGZ) zatím nemá k dispozici žádný postup pro jejich zpracování a data byla poskytnuta v surové podobě.

Postup pro zpracování dat byl částečně přejat z existující literatury. Největší inspirací byly poznatky ze studie Lotteraner a Piringer (2016). Dle této práce jsou pro určení výšky ABL využity právě první tři kategorie v souboru, kde výšku ML obsahují data v první kategorii. Druhá a třetí kategorie udávají celkovou výšku

ABL, z hodnot v jednotlivých kategoriích je nutné vybrat takovou, která nejlépe charakterizuje výšku ABL (Obr. 2.15).

Pro výběr hodnot bylo stanoveno několik kritérií. Prvním kritériem byla vyšší hodnota v kategorii dva a tři. Druhým kritériem byla konzistence dat, kdy zvolená hodnota nesmí být více než $2 \times$ vyšší než předchozí naměřené hodnoty. V měřených záznamech se také velmi často objevují chybějící hodnoty, což je způsobeno tím, že přístroj mnohdy udává buď hodnotu výšky oblaků, nebo hodnotu výšky ABL.



Obrázek 2.15: Ukázka vygenerovaného denního spektra intenzit rozptylu světelného paprsku z Ceilometru CL51 s indikací výšky ML a ABL. Převzato z: Lotteraner a Piringer (2016).

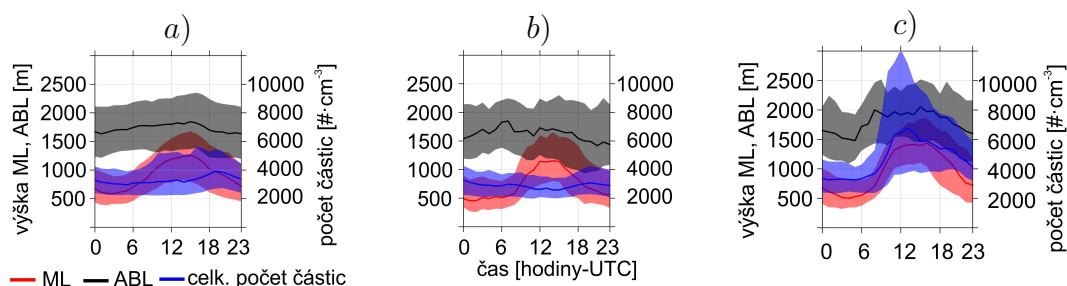
Po vytvoření dvou sloupců dat, jež lze označit jako data výšky ML a ABL, byla data z původního časového rozlišení 16 sekund přepočtena na 5 minutové a hodinové intervaly. Data byla shlazena metodou lokální polynomiální regrese dle Cleveland a kol. (1992).

3. Výsledky

3.1 Výška mezní vrstvy atmosféry a celkový počet aerosolových částic¹

Výška ABL a vnitřní směšovací vrstvy (ML) se mění zejména v důsledku změny hodnoty přicházejícího slunečního záření a vznikajícího turbulentního proudění (viz Část 1.2.1). V celém sledovaném období dosahovala výška ABL průměrně 1,5 až 2 km. Nejvyšší výšky jsou vázány na letní období, v červenci byly zaznamenány maximální hodnoty mírně přesahující výšku dvou kilometrů. Denní vývoj výšky ABL byl během dne téměř konstatní, ML reagovala na zvyšující se intenzitu slunečního záření nárůstem výšky od ranních hodin s kulminací po 15. hodině UTC. Změna výšky ABL a ML během dne působí kromě jiných mechanismů na vývoj celkového počtu aerosolových částic. Pokud sledujeme změny celkového počtu částic v celém souboru dat, viditelný je hlavně večerní nárůst hodnot (Obr. 3.1 a). Situace se změní při porovnání dat klasifikovaných na dny s NON a NPF událostmi.

Během NON událostí je zřetelný účinek zředění atmosféry, způsobený nárůstem výšky ML, vyjádřený poklesem celkového počtu částic (Obr. 3.1 b). Naopak při NPF událostech tento efekt nepozorujeme. I přes nárůst výšky ML nedochází k poklesu celkového počtu částic. Enormní zvýšení počtu částic při NPF událostech, kdy během fotochemických reakcí dochází v dané lokalitě ke vzniku nových částic, plně překryje vliv zředění atmosféry (Obr. 3.1 c).



Obrázek 3.1: Denní vývoj výšky ABL, ML a celkového počtu aerosolových částic pro a) celý měřený soubor dat, b) při NON událostech a c) NPF událostech. Linie zobrazují medián hodnot, barevné plochy znázorňují kvartilové rozpětí - 1. až 3. kvartil.

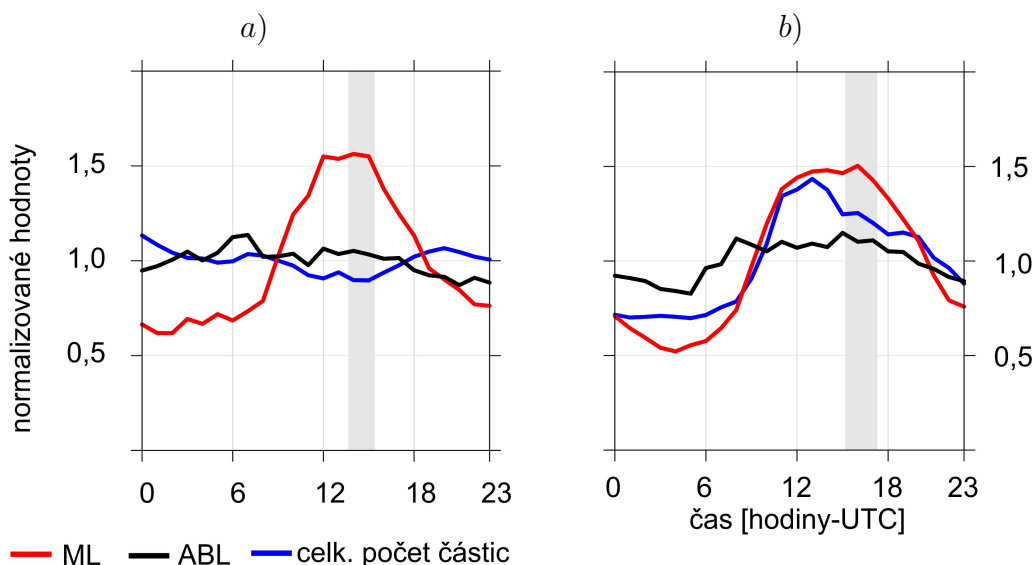
Reakce celkového počtu částic i dalších charakteristik byla proto dále sledována pouze na klasifikovaném souboru (dle postupu v Části 2.3.4) a hodnoceny byly dny kdy, nejsou formovány nové částice (NON události) a kdy naopak k událostem vzniku částic dochází (NPF události). V obou klasifikovaných skupinách je vývoj ABL i ML podobný a je analogický k výše popsanému vývoji ML, kdy v hodinách po poledni dosahuje ML maximálních výšek a v odpoledních hodinách dochází k postupnému snížení výšky.

Při NON událostech ML narůstala rychleji v porovnání s NPF událostmi. Nárůst výšky začínající po 6. hodině byl vystřídán stabilizací hodnot, jenž tr-

¹Výsledky v této části byly částečně publikovány v Holubová Šmejkalová a kol. (2018).

val od 12 do 15 hodin. Poté následoval pokles výšky ML na původních 500 m (Obr. 3.1 b, Obr. 3.2 a). Během NPF událostí pozorujeme strmý nárůst výšky ML do 11. hodiny vystřídáný velmi pozvolným růstem ML do 16. hodiny. Oproti NON událostem byl pokles ML po dosažení maxima pozvolnější (Obr. 3.1 c, Obr. 3.2 a).

Výrazný rozdíl je viditelný ve vývoji celkového počtu částic. Pro dny s klasifikovanými NON události pozorujeme přesně opačný vývoj počtu koncentrací v porovnání s výškou ML. Celkový počet částic ($3,1 \cdot 10^3 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$) začínal klesat s narůstající výškou ML a minimální koncentrace ($2,5 \cdot 10^3 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$) byly zaznamenány ve stejném časovém úseku, kdy byla ML nejvyšší (1200 m) - tedy kdy byla atmosféra nejvíce zředěná (Obr. 3.2 a). Rozdílný charakter vývoje počtu částic pozorujeme pro NPF události (Obr. 3.2 b). Nárůst počtu částic z průměrných $3,2 \cdot 10^3 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$ na $6,8 \cdot 10^3 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$ od 7 do 13 hodin UTC zcela překryl efekt zředěné atmosféry. I přes nárůst výšky ML byly během NPF událostí měřeny koncentrace přesahující $11,0 \cdot 10^3 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$.



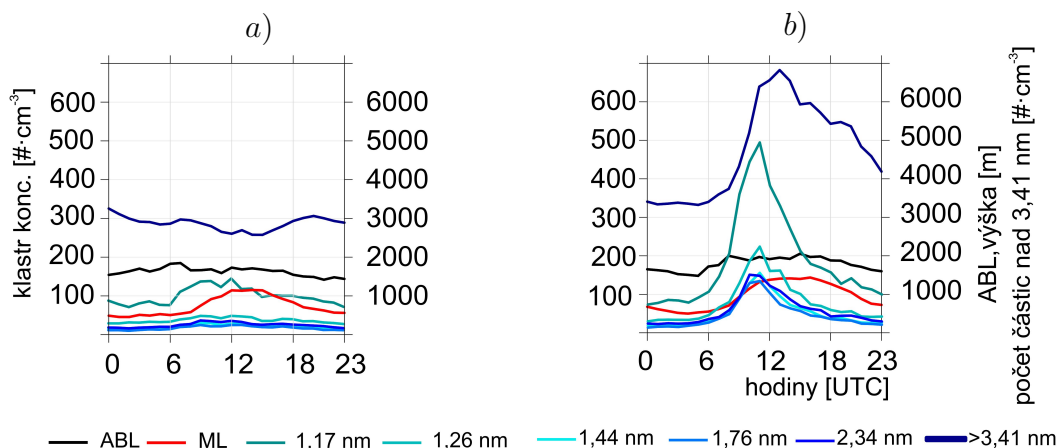
Obrázek 3.2: Normalizovaný denní vývoj výšky ABL, ML a celkového počtu aerosolových částic při a) NON událostech a b) NPF událostech. Šedý pruh zvýrazňuje čas maxima výšky ML.

3.2 Koncentrace čerstvě formovaných klastrů a denní PNSD spektra

Počty klastrů byly měřeny ve velikostních kategoriích: 1,17–1,26 nm, 1,26–1,44 nm, 1,44–1,76 nm, 1,76–2,34 nm, 2,34–3,41 nm a $>3,41$ nm. Denní vývoj počtu klastrů ukazuje maximální nárůsty počtu klastrů v nejmenší velikostní kategorii (1,17–1,26 nm) pro NON i NPF události. Vzrůst hodnot v nejnížší kategorii začínal po 6. hodině ránní a vrcholil ve 12 hodin pro NON události (v 11 hodin pro NPF události). V této kategorii narůstaly hodnoty od 0,8 po $1,4 \cdot 10^2 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$ (NON události), resp. od 1,0 do $5,0 \cdot 10^2 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$ (NPF události). Rozdíl hodnot

mezi nejnižší kategorií a ostatními kategoriemi je viditelný zejména u NON událostí, kdy počty částic nepřesahovaly během dne $0,5 \cdot 10^2 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$. V průběhu dne docházelo pouze k mírnému nárůstu koncentrací. Oproti tomu jsou NPF události typické nárůstem hodnot ve všech kategoriích, jež více méně kopírovaly chování klastrů v nejnižší kategorii. Počty klastrů se zvyšovaly od počátečních hodnot okolo $0,4 \cdot 10^2 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$ na 3–5 násobek.

Nárůst počtu klastrů v nejvyšší měřené kategorii 2,34–3,41 nm, které převyšovaly koncentrace v kategoriích 1,44–1,76 nm a 1,76–2,34 nm (Obr. 3.3) ukazují, že klastry větší než 2,34 nm jsou pravděpodobně dostatečně stabilní a jejich růst pokračuje procesy kondenzace (Kulmala a kol., 2013).

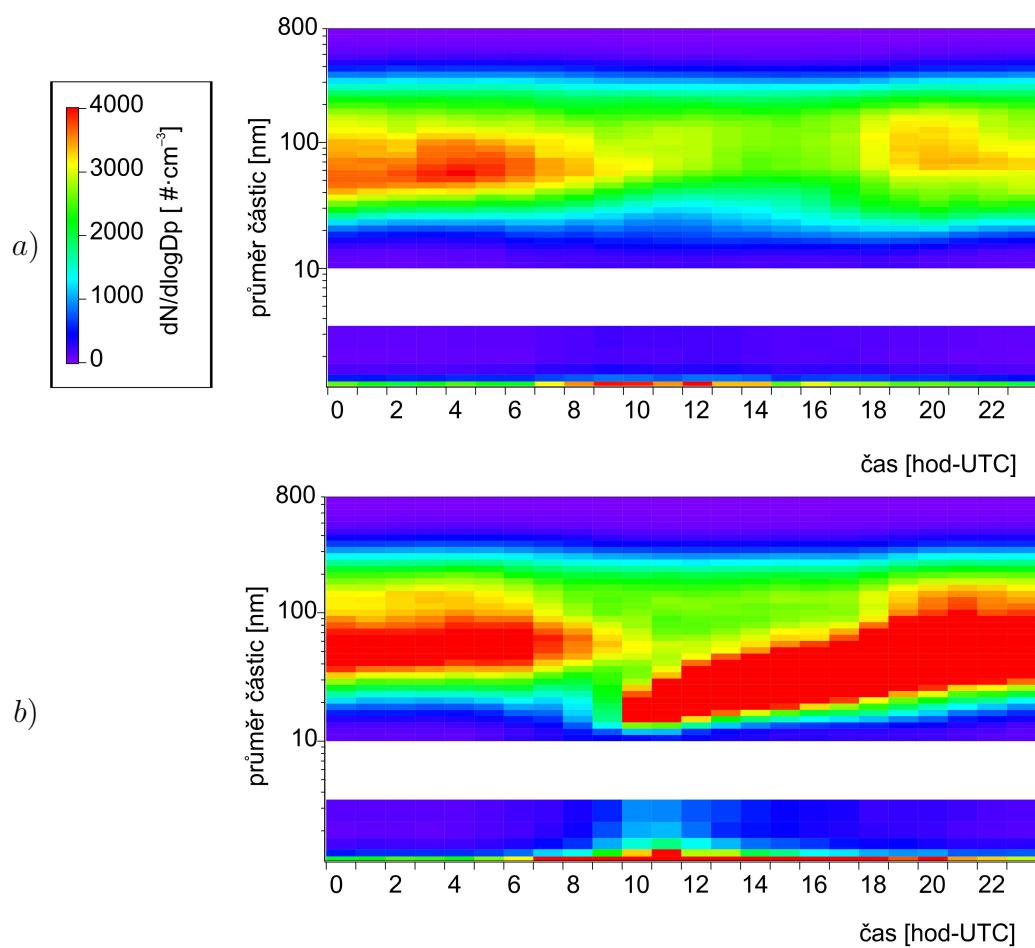


Obrázek 3.3: Denní vývoj výšky ABL, ML a rychlosti formování klastrů při a) NON a b) NPF událostech.

Mediánové denní spektrum PNSD 1,17–800,00 nm propojené z výsledků měření nCNC a SMPS (data SMPS přepočtená na reálnou vlhkost vzorku) jednoznačně znázorňuje rozdíly v chování počtu částic během NON a NPF událostí (Obr. 3.4). PNSD spektra navíc odráží vývoj výšky podvrstvy ABL. Vyšší koncentrace částic mezi 30 a 120 nm byly poměrně stabilní během noci až do ranních hodin, což je známka stabilního zvrstvení atmosféry. Po 8. hodině UTC zaznamenáváme razantní pokles koncentrací částic v tomto velikostním rozmezí, jež během NON událostí trval až do večerních hodin. Pravděpodobně se jedná o důsledek zředění atmosféry. V nejmenší velikostní kategorii (1,17–1,26 nm) jsou NON události typické vysokou koncentrací klastrů mezi 8. a 14. hodinou. Vliv zředění atmosféry se v této kategorii neprojevovalo.

U NPF událostí nemá zředění atmosféry na tvorbu nových částic negativní vliv. Intenzivní vznik částic a jejich následný růst se projevil zejména zvýšením koncentrací částic nukleačního a Aitkenova módu. Velmi malé klastry neustále vznikají a zanikají zejména kvůli procesům kondenzace a vypařování. Jejich role při formování stabilních klastrů vyjádřené NPF událostmi proto může být nižší v porovnání s klastry větších velikostí (Obr. 3.4). Podobné výsledky byly publikovány ve studii Kulmala a kol. (2013) z finské stanice Hyttiälä, avšak pro částice menší než 1,10 nm. Stanice Hyttiälä i NAOK jsou pozadové stanice v blízkosti lesních porostů, nacházející se mimo přímé zdroje antropogenního znečištění. Blízké výsledky tedy mohou indikovat podobnost podmínek pro formování

klastrů. Kromě přírodních zdrojů prekurzorů sekundárních částic, může na těchto stanicích ovlivňovat formování klastrů i dálkový přenos.

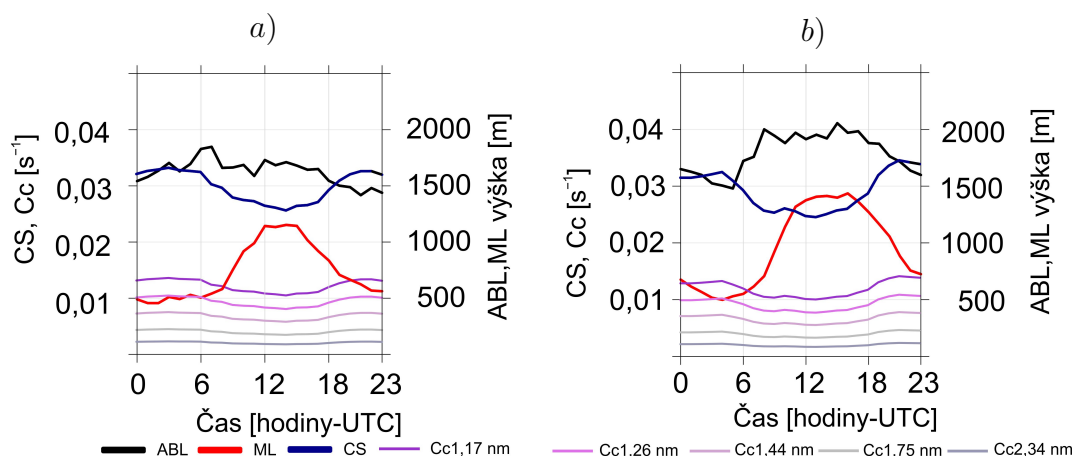


Obrázek 3.4: Denní spektrum PNSD 1,17–800,00 nm při a) NON a b) NPF událostech.

3.3 Kondenzační a koagulační ztráty, rychlost tvorby klastrů²

Hodnota kondenzačních (CS) i koagulačních ztrát (Cc) závisí na množství již existujících částic v atmosféře. Lze tedy předpokládat, že výška ABL a ML bude mít vliv na průběh hodnot těchto veličin.

NON události měly poměrně netypický vývoj ABL, kdy po dosažení nejvyšší výšky v ranních hodinách (1800 m) následoval celodení kontinuální pokles výšky na 1450 m (Obr. 3.5 a). ML dosahovala maximálních hodnot (1200 m) v poledních hodinách. Spojitost CS i Cc s vývojem výšky ABL a ML se projevila v poklesu hodnot obou veličin po 6. hodině ranní, kdy začal nárůst výšky ML a výška ABL dosáhla téměř maxima. V porovnání s vývojem CS během NPF událostí byla denní amplituda hodnot CS během NON událostí nižší ($CS = 2,70\text{--}3,34 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Nejvyšších odchylek mezi NON a NPF událostmi bylo dosaženo mezi 6. a 13. hodinou, kdy byly hodnoty NON CS $1,2\times$ vyšší než během NPF událostí. Cc ve velikostní kategorii 1,17–1,26 nm kolísala během dne v rozsahu mediánových hodnot $1,00\text{--}1,45 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Nejnižší hodnoty Cc byly zaznamenány v kategorii 2,34–3,41 nm ($1,89\text{--}2,43 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).



Obrázek 3.5: Denní vývoj výšky ABL, ML a hodnot kondenzačních a koagulačních ztrát při a) NON a b) NPF událostech.

Během událostí NPF kolísala medián hodnot CS od $2,40 \cdot 10^{-2}$ do $3,43 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, kdy nejnižších hodnot dosáhl ve 13 hodin. Minimum CS nebylo spojeno s maximální výškou ML ani ABL. Výška ML i ABL od půlnoci mírně klesala, opětovný nárůst výšky ML začal po 4. hodině ranní. Právě v tuto dobu pozorujeme zlom ve vývoji jak CS tak i Cc, kdy došlo k náhlému poklesu hodnot. Hodnoty Cc v rozsahu $1,00 \cdot 10^{-3}$ až $1,46 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ byly nejvyšší ve velikostní kategorii klastrů 1,17–1,26 nm. Vývoj Cc se během dne shodoval s denním průběhem CS (Obr. 3.5).

Výsledky CS z NAOK jsou obdobné jako na stanicích podobného typu (venkovských stanicích), hodnoty blízké $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ byly naměřeny např. na Čínských stanicích uvedených v přehledu Chu a kol. (2019). V rámci celého Evropského regionu, kde lze předpokládat podobný stupeň znečištění, jsou výsledky

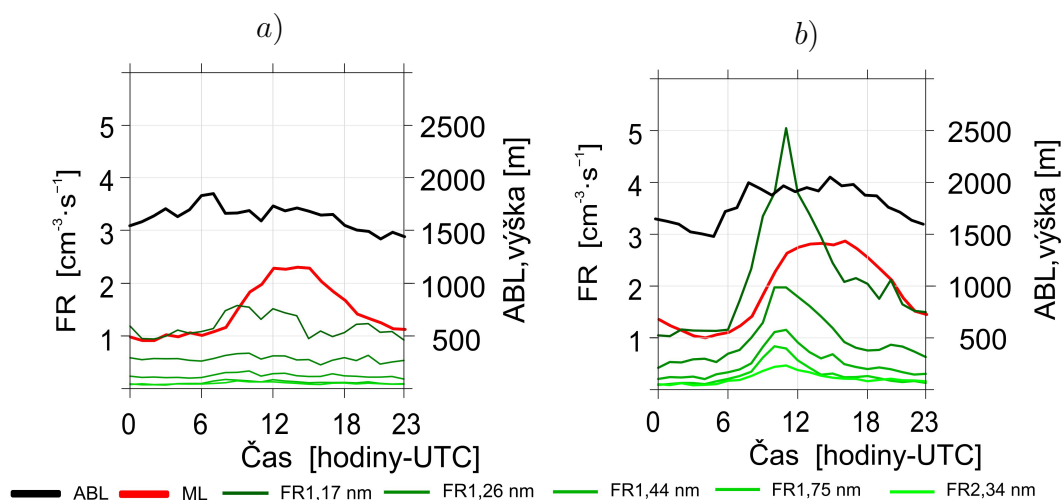
²Výsledky v této části byly částečně publikovány v Holubová Šmejkalová a kol. (2019).

srovnatelné se stanicemi ve střední Evropě. Hodnoty mezi $1,50$ a $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pro stanice ve střední Evropě (Vavíhil - Švédsko, Bösel - Německo, Waldhof - Německo, Melpitz - Německo) uvádí Dall'Osto a kol. (2018).

Rychlost formování klastrů (FR) během dne byla při NON událostech poměrně stabilní. Mediánové hodnoty FR v rozsahu 1,26–3,41 nm nepřekročily hodnotu $6,50 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, výjimkou byly hodnoty FR nejmenší velikostní kategorie klastrů. Právě u kategorie 1,17–1,26 nm byl zaznamenán nárůst hodnot mezi 7. a 10. hodinou UTC z hodnoty 1,20 na $1,60 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Po dosažení maxima FR s drobným kolísáním kontinuálně klesala do 15. hodiny. V té době současně začal pokles výšky ML, který se u FR projevil opětovným, avšak velmi mírným nárůstem hodnot (Obr. 3.6 a).

U NPF událostí začala rychlost formování klastrů ve všech velikostních kategoriích shodně narůstat se začátkem růstu výšky ML po 4. hodině ránní. Nejstrmější růst hodnot FR v kategorii klastrů velikosti 1,17–1,26 nm byl vyjádřen vzrůstem hodnot z $1,10 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ na $5,04 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ během 5 hodin, tj. od 6 do 11 hodin. Po dosažení nejvyšších hodnot FR (1,17–1,26 nm) se vývoj obrátil k poklesu, který byl zmírněn po 16. hodině v době počátku poklesu ML (Obr. 3.6 b). Výsledky naznačují, že snižující se vrstva ML utlumuje rychlost poklesu FR.

Jak uvádí v přehledové studii Kerminen a kol. (2018), hodnota FR pro venkovské a od zdrojů vzdálené stanice byla reportována jako $4,1 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. To odpovídá hodnotám FR zjištěným i na NAOK.



Obrázek 3.6: Denní vývoj výšky ABL, ML a rychlosti formování klastrů při a) NON a b) NPF událostech.

Rozdíl v denních průbězích CS a Cc během obou typů událostí je minimální a lze předpokládat, že na lokalitě NAOK má na obě veličiny vliv zředění atmosféry. Naopak rychlost formování klastrů je během NPF událostí průměrně $2\times$ vyšší oproti NON událostem. NPF události jsou typické poměrně stabilní výškou ABL dosahující téměř 2 000 m po dobu trvání 9 hodin (stabilní ABL ve výšce okolo 1700 m u NON událostí trvá 7 hodin). Spojitost s růstem výšky ML dokládá strmý pokles hodnot CS začínající po 4. hodině UTC doprovázený růstem hodnot FR. Zvyšující se hodnoty FR jsou spojeny s narůstající intenzitou slunečního záření, podporující fotochemické reakce. Pokles CS indikuje snížení koncentrací

již existujících částic, na kterých mohou kondenzovat plynné složky atmosféry, což je následek ředění atmosféry díky zvyšující se ML. Vysoká a poměrně dlouhodobě stabilní ABL pravděpodobně umožňuje dálkový transport nebo přenos chemických látek z volné troposféry, což může také podporovat chemické reakce vedoucí k formování klastrů.

3.4 Vliv podmínek prostředí na NPF události

Časové řady byly otestovány pomocí Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu pro ověření významnosti rozdílů mezi daty během NON a NPF událostí (Bauer, 1972; Hollander a kol., 2013). Výsledky testů prokázaly na hladině významnosti 0,05 významné rozdíly mezi jednotlivými dvojicemi testovaných složek atmosféry (Tab. 3.1). Porovnání výsledků v podobě krabicových grafů je uvedeno v Příloze na Obr. A.1, Obr. A.2 a Obr. A.3.

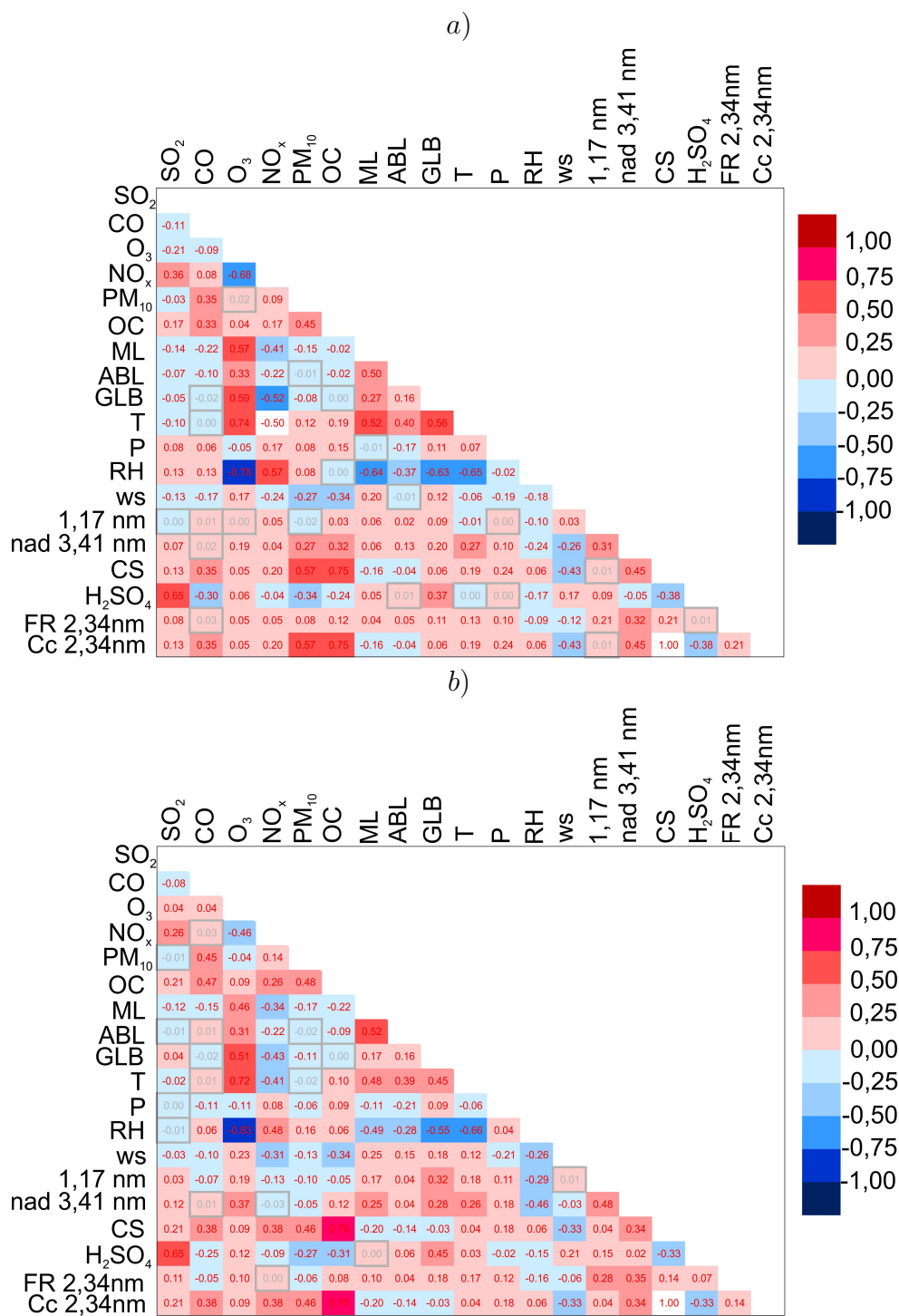
ML	ABL	GLB	T	P	RH	ws
< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
SO ₂	CO	O ₃	NO _x	PM ₁₀	OC	
< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	
1,17 nm	>3,41 nm	FR 2,34 nm	CS	proxy H ₂ SO ₄		
< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001		

Tabulka 3.1: P-hodnoty Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu z porovnání jednotlivých veličin během NON a NPF událostí.

Vliv okolních podmínek na formování nových částic byl zkoumán pomocí rozdílu v koncentraci klastrů (1,17–1,24 nm) během NON a NPF událostí s využitím Spearmanova korelačního koeficientu R_S . Vliv meteorologických podmínek na koncentrace klastrů se u NON událostí projevuje velmi slabými vazbami oproti NPF událostem. Nízké korelace byly zaznamenány zejména u ML (0,06), globálního záření (0,09), teploty vzduchu (-0,01) a vlhkosti vzduchu (-0,01). Korelace mezi koncentracemi znečišťujících látek a koncentrací klastrů je během NON událostí také blízká nule. Rozdíly byly zaznamenány u NPF událostí u korelací mezi O₃ (0,19), NO_x (-0,13) a PM₁₀ (-0,10). Korelace počtu klastrů s dopočítanými charakteristikami je při NON i NPF událostech velmi podobná (Obrázek 3.7).

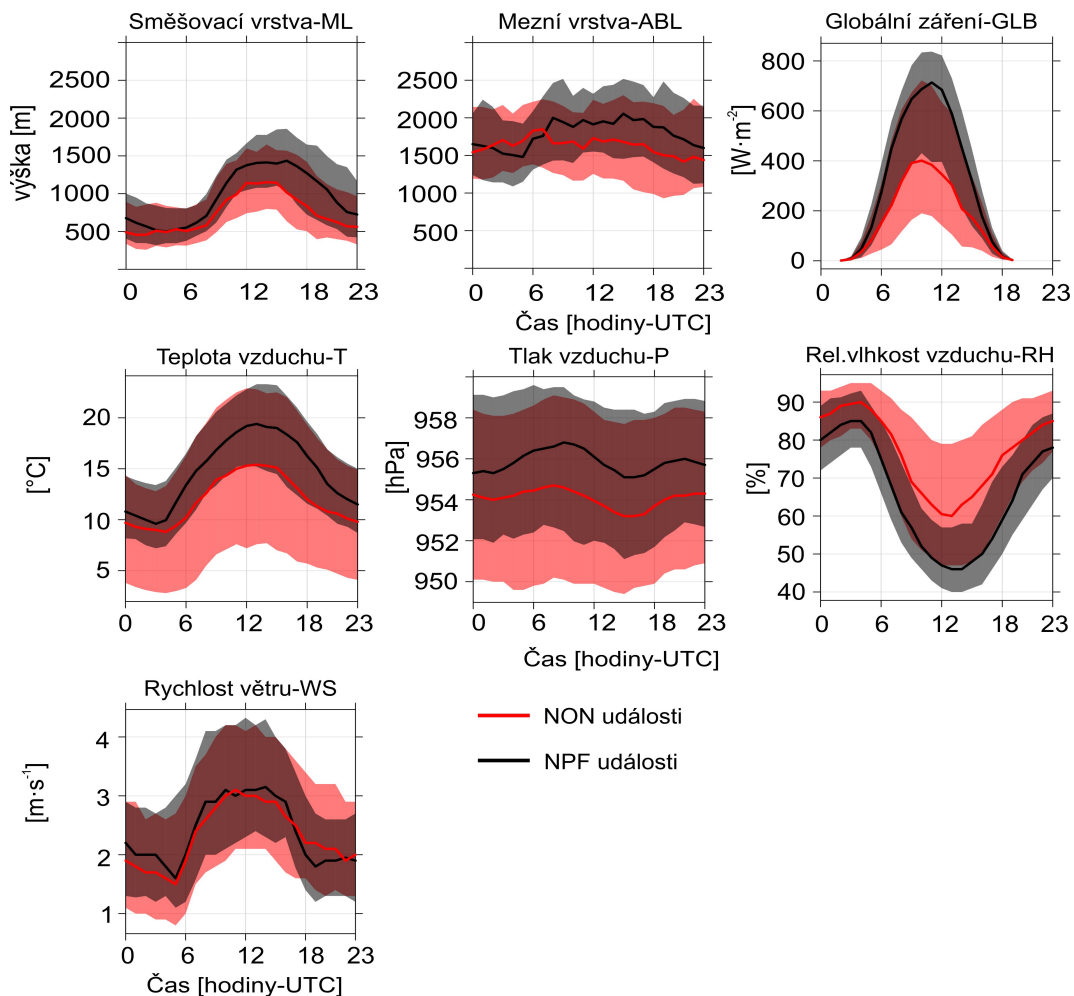
Na základě výsledků korelační matice byly porovnány i denní chody meteorologických prvků během NON a NPF událostí. Zpravidla jsou hodnoty meteorologických prvků během NON událostí nižší v porovnání s NPF událostmi. Výjimku ze sledovaných parametrů lze pozorovat u vlhkosti vzduchu, která je kromě přesně opačného denního vývoje s teplotou vzduchu vůči ostatním parametrům přibližně o 15 % vyšší při NON událostech.

Teplota byla během NON událostí nižší o 2–5 °C, kvartilový rozptyl byl však o třetinu vyšší. Rozdílný vývoj lze identifikovat u ABL. Během NON události



Obrázek 3.7: Korelační matice koncentrací znečišťujících látek, meteorologických parametrů a vybraných proměnných při a) NON a b) NPF událostech. Šedě orámované obdelníky označují výsledky, které nejsou významné na hladině významnosti 0,05.

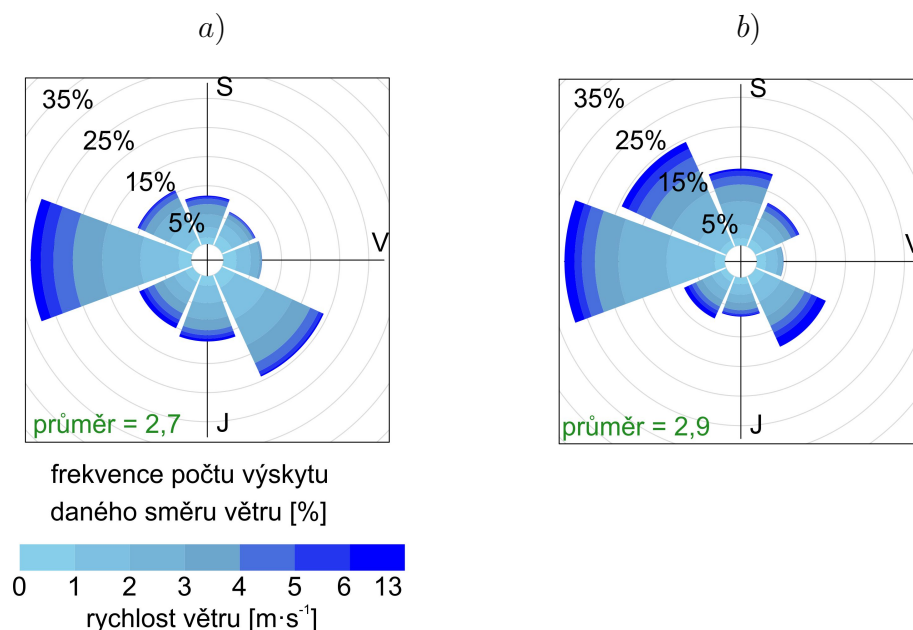
dosahovala ABL maxima (1800 m) v 6 hodin a poté výška v průběhu celého dne postupně klesala do minima ve 23 hodin (1450 m). NPF události jsou naopak charakterizovány stabilní výškou ABL do 6 hodin (1500 m), jež byla vystřídána nárůstem výšky na 2000 m, která byla až na mírné změny stabilní do 16. hodiny



Obrázek 3.8: Denní vývoj meteorologických prvků během NON a NPF událostí. Linie zobrazují medián, barevné plochy znázorňují kvartilový rozptyl (1. až 3. kvartil).

a poté klesala na původních 1500 m. Globální záření dosahovalo maximálních hodnot ($400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) v 10 hodin během NON událostí, NPF události měly nejvyšší hodnotu slunečního záření měřenou v 11 hodin ($700 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$) (Obr. 3.8). Odlišnosti jsou pozorovatelné u větrných růžic, kdy pro NON události převažoval západní a jihovýchodní směr větru. NPF událostem však dominoval západní a severozápadní směr větru (Obr. 3.9).

Z hlediska koncentrací vybraných znečišťujících látek v atmosféře byly pozorovány rozdíly v denních chodech mezi NON a NPF událostmi u CO. CO byl během NON událostí v průběhu dne s mírnými výchyly stabilní a jeho koncentrace narůstaly až po 17. hodině (Obr. 3.10). Tento vývoj může naznačovat, že se CO během NON událostí neúčastní chemických reakcí v atmosféře. Všechny sledované látky kromě SO_2 a O_3 měly vyšší koncentrace při NON událostech, avšak pouze o jednotky procent. SO_2 a O_3 se odlišovaly od ostatních látek tím, že měly vyšší koncentrace během NPF událostí. Ozon vzniká fotochemickými reakcemi a je zde zřejmá spojitost s vyššími hodnotami globálního záření měřených při NPF událostech. Odlišnost v chování SO_2 lze identifikovat i při porovnání s ostatními polutanty. Typickým denním průběhem koncentrací NO_x či PM_{10}

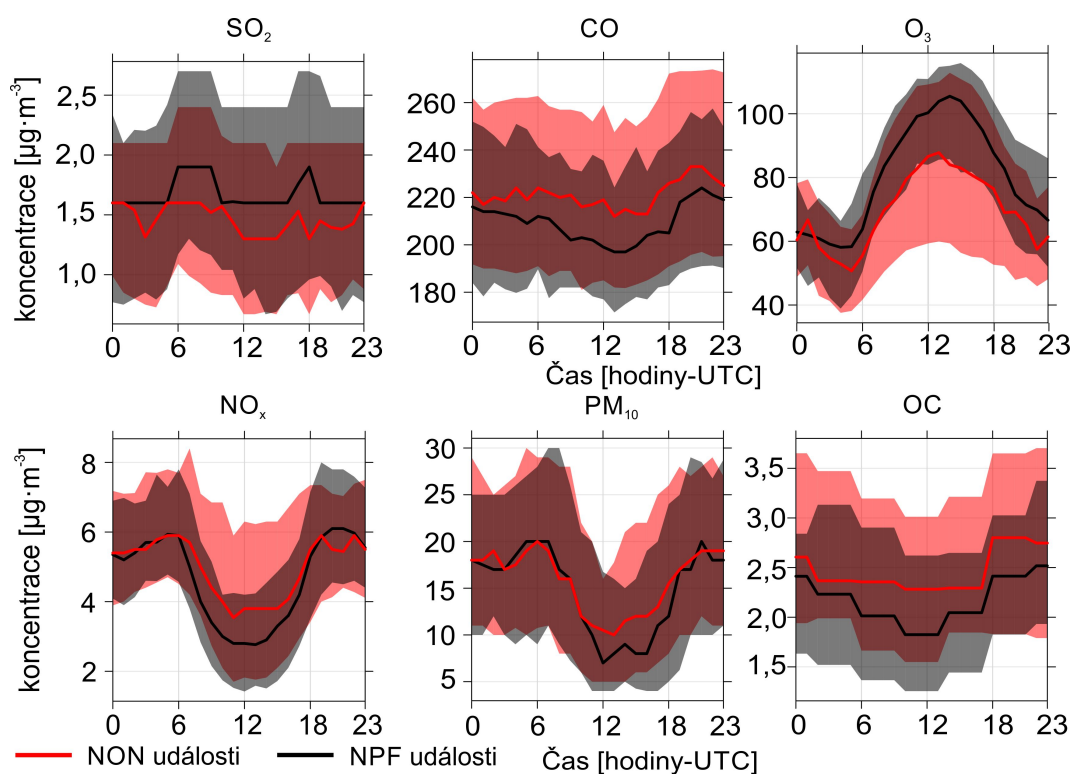


Obrázek 3.9: Větrná růžice při a) NON a b) NPF událostech.

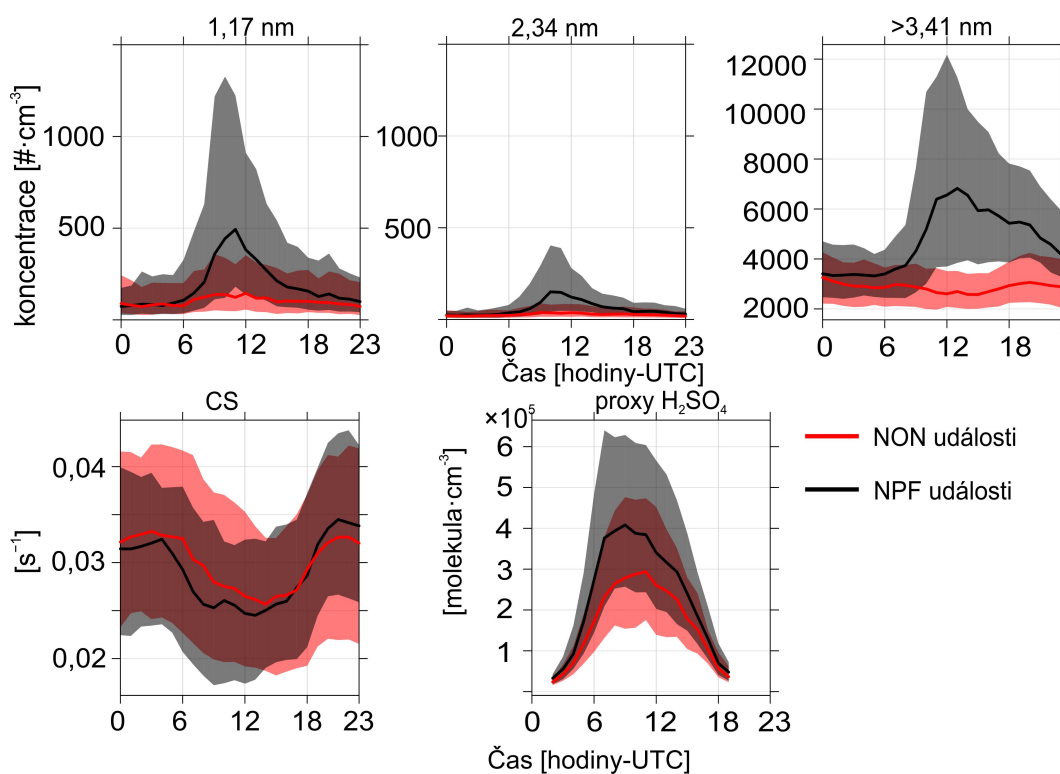
jsou vysoké koncentrace v nočních, ranních a večerních hodinách, jež byly vystřídány poklesem během dne způsobeným zejména zředěním atmosféry díky nárůstu výšky ABL resp. ML. SO_2 má atypický vývoj, kdy v ranních hodinách docházelo k nárůstu koncentrací při NON i NPF událostech, k poklesu koncentrací dochází v 11 resp. v 10 hodin (Obr. 3.10). Tento odlišný vývoj koncentrací oproti ostatním polutantům (s výjimkou O_3) může být spojen s vlivem dálkového transportu, jak uvádí např. Xu a kol. (2014).

Rozdíly v koncentracích klastrů jsou zřetelné mezi NON a NPF událostmi i v hodnotách mediánu i v hodnotách kvartilového rozpětí. Například počty částic ve velikostní kategorii 2,34–3,41 nm dosahují během NON událostí nejvyšších mediánových hodnot okolo $50,00 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$ v ranních hodinách. Při NPF událostech však byly zaznamenány trojnásobně vyšší koncentrace částic v této velikostní kategorii. Odlišné denní chody byly zjištěny jak mezi jednotlivými velikostními skupinami klastrů tak i v celkovém počtu částic. Celkový počet částic je při NON událostech nejvyšší v půlnoci ($3,20 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$), při NPF událostech je maxima dosaženo ve 13 hod. Proxy koncentrace H_2SO_4 během NON událostí kolísaly v průběhu dne v rozmezí mediánových hodnot od $0,20 \cdot 10^5$ do $3,00 \cdot 10^5 \text{ molekul} \cdot \text{cm}^{-3}$. Nejvyšších hodnot dosahovaly v 11 hodin oproti 9 hodinám při NPF událostech ($4,00 \cdot 10^5 \text{ molekul} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Porovnání korelačních koeficientů mezi sledovanými složkami atmosféry v průběhu NON a NPF událostí neukazuje významné rozdíly. Vyšší hodnoty korelace se prokázaly během NPF událostí zejména mezi koncentracemi klastrů 1,17–1,24 nm a O_3 , NO_x a PM_{10} , avšak hodnoty R_S nepřekročily hodnotu 0,20 pro pozitivní či negativní korelaci. V denních chodech se prokázaly odlišnosti v časech maximálních hodnot, a to u ML, ABL, globálního záření, O_3 , koncentrace klastrů i celkového počtu částic a proxy H_2SO_4 . Tento posun může znamenat jiný průběh chemických reakcí potřebných pro stabilizaci klastrů a jejich následný růst.



Obrázek 3.10: Denní vývoj koncentrací znečišťujících látek během NON a NPF událostí. Linie zobrazují medián, barevné plochy znázorňují kvartilový rozptyl (1. až 3. kvartil).



Obrázek 3.11: Denní vývoj koncentrací klastrů a hodnot CS a proxy H_2SO_4 během NON a NPF událostí. Linie zobrazují medián, barevné plochy znázorňují kvartilový rozptyl (1. až 3. kvartil).

3.5 Rozdíly mezi klasifikacemi pro určení NPF událostí

Na základě výsledků měření přístroje nCNC a SMPS byla provedena klasifikace dní s NON, NPF a UND (nedefinovanými) událostmi, dle metod uvedených v Části 2.3.2 a Části 2.3.4. Výsledky těchto dvou klasifikací se v nadpoloviční většině (55 %) shodovaly pro všechny typy událostí.

V několika případech bylo zjištěno, že ne všechny dny klasifikované metodou nCNC (velikostní rozsah 1,17–3,41 nm) jako NPF jsou klasifikovány jako NPF i dle výsledků z přístroje SMPS (velikostní rozsah 10,00–800,00 nm). Plně ve shodě obou klasifikací je 92 dní, kdy byla měřená spektra potvrzena jako NPF událost oběma typy klasifikace. V celém klasifikovaném souboru 426 dní se však vyskytuje 55 dní, kdy se klasifikace neshodují (Tab. 3.2). I přes to, že dle dat z přístroje nCNC byla spektra PNSD klasifikována jako NPF událost, dle spekter PNSD z SMPS stejné dny klasifikovány jako NPF události nejsou. Zpravidla byly tyto dny klasifikovány jako nedefinované (UND) události (35 dní), ve dvaceti případech jako NON události.

Celkem dní	NON _{SMPS}	NPF _{SMPS}	shoda NPF	neshoda NPF
426	172	119	92	55
100 %	40,4 %	27,5 %	21,6 %	12,9 %

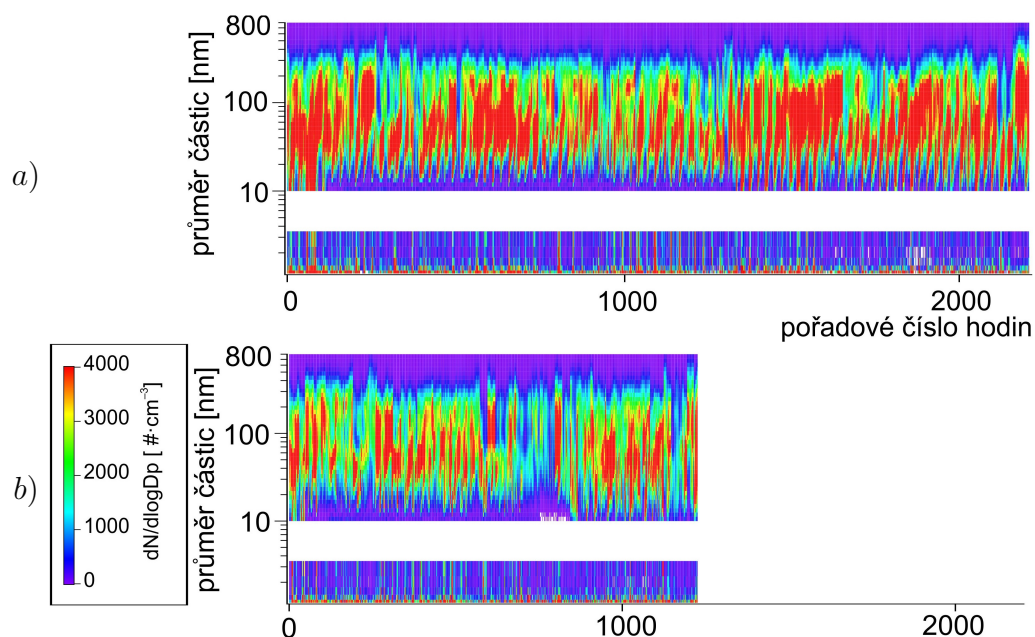
Tabulka 3.2: Celkový počet klasifikovaných dní, počet dní s NON a NPF událostmi klasifikovanými dle výsledků z SMPS a počet shodných a neshodných dní při porovnání klasifikací dle SMPS a nCNC.

Podobnost dat z nCNC během shodných a neshodných případů dokládají hodinová spektra PNSD (Obrázek 3.12). Ve spodní části spekter pozorujeme nárůst koncentrací, který u shodných případů následuje několikahodinový růst částic napříč téměř celým spektrem. Avšak u neshodných případů je vidět, že následný růst částic je v horní části spektra (tj. nad 10 nm) přerušen. V mediánovém spektru se přerušení růstu projevuje od 2 nm (Obr. 3.13).

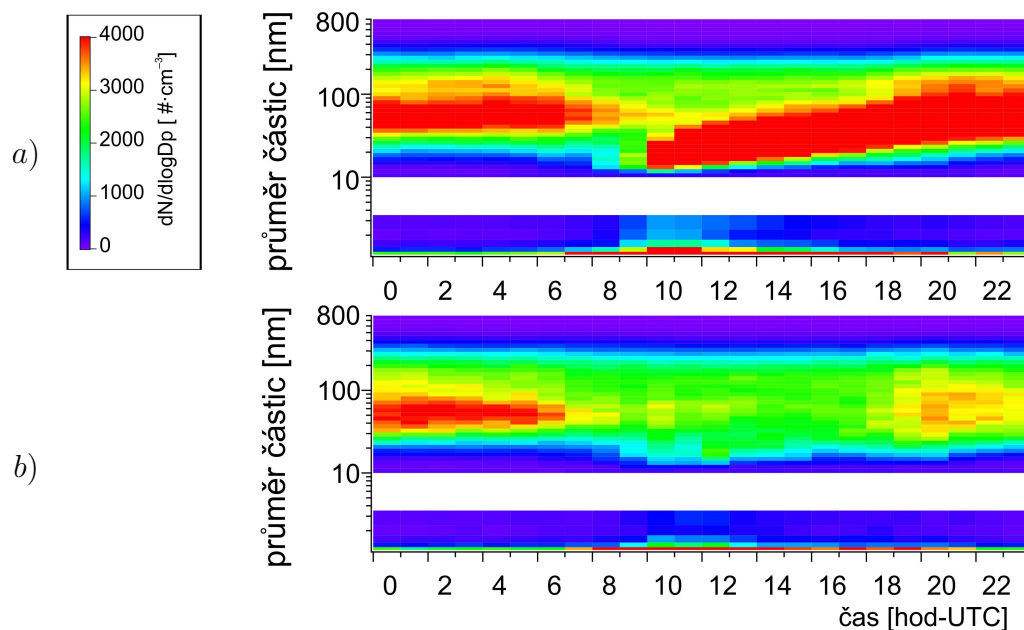
Neshody ve výsledcích klasifikací mohou poukazovat na odlišné podmínky atmosféry, které pozastavují či přerušují proces růstu částic ve velikostech nad 10 nm³. Proto byly porovnány jak meteorologické podmínky, tak i koncentrace znečišťujících látek v atmosféře.

Denní vývoj meteorologických parametrů je velmi podobný jak při shodě tak i neshodě v klasifikaci (Obr. 3.14). Při shodě byly zaznamenány vyšší hodnoty toku slunečního záření, teploty a tlaku vzduchu a nižší relativní vlhkost vzduchu v porovnání s neshodnými případy. Tyto výsledky jsou v souladu s porovnáním NPF a NON událostí (Obr. 3.8). Rozdíly byly pozorovány také u ABL i u ML. Ve shodných případech je ABL i ML mezi 2. a 8. hodinou ranní nižší oproti případům neshody. To může mít vliv na větší akumulaci plynných složek atmosféry a jejich

³Tato hodnota je určena spodní hranicí měřicího rozsahu přístroje SMPS. Přerušení růstu může probíhat už v menších velikostech. Měření velikostního spektra mezi 3,41 a 10,00 nm nebylo pro tuto práci k dispozici.



Obrázek 3.12: Hodinová spektra PNSD 1,17–800,00 nm pro dny, kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě (92 dní) a b) neshodovaly se (55 dní).

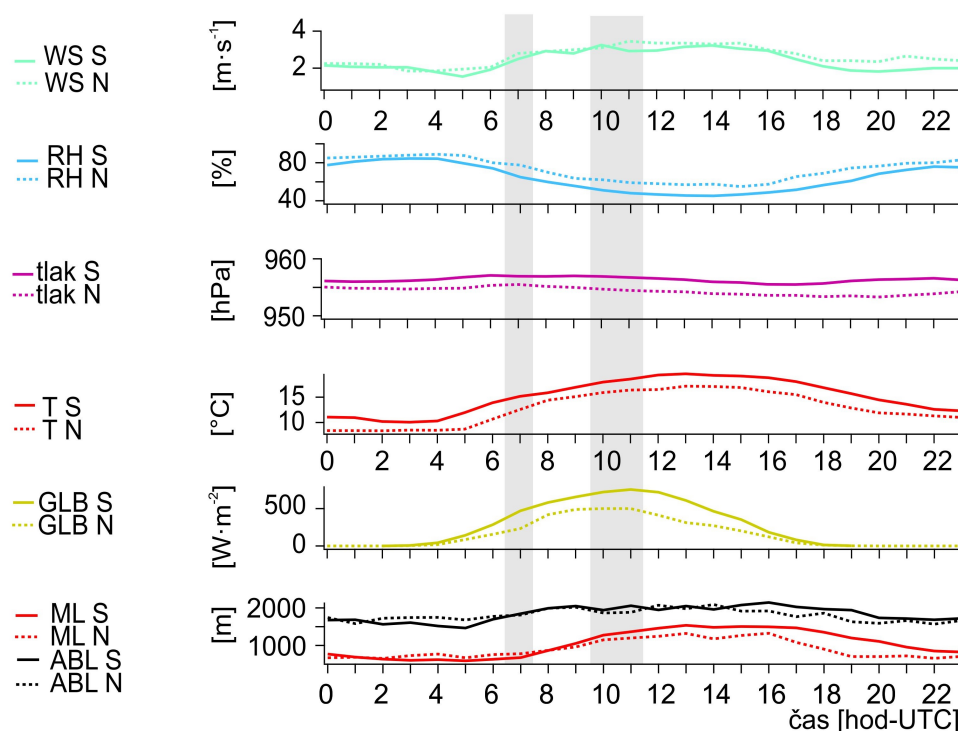


Obrázek 3.13: Mediánová denní spektra PNSD 1,17–800,00 nm pro dny, kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě a b) neshodovaly se.

vzájemné chemické reakce. Jak uvádí Stull (2003), v reziduální vrstvě (pozůstatek denní směšovací vrstvy ML) mohou probíhat chemické reakce mezi polutanty. Po východu slunce v interakci se slunečním zářením pak může docházet k dalším chemickým reakcím, které formují nové sloučeniny.

Omezené množství sledovaných složek atmosféry na NAOK nedovoluje plně ověřit toto tvrzení v praxi. Lze předpokládat, že během shodných dní, kdy byly měřeny i vyšší hodnoty slunečního záření, dochází k chemickým reakcím, které

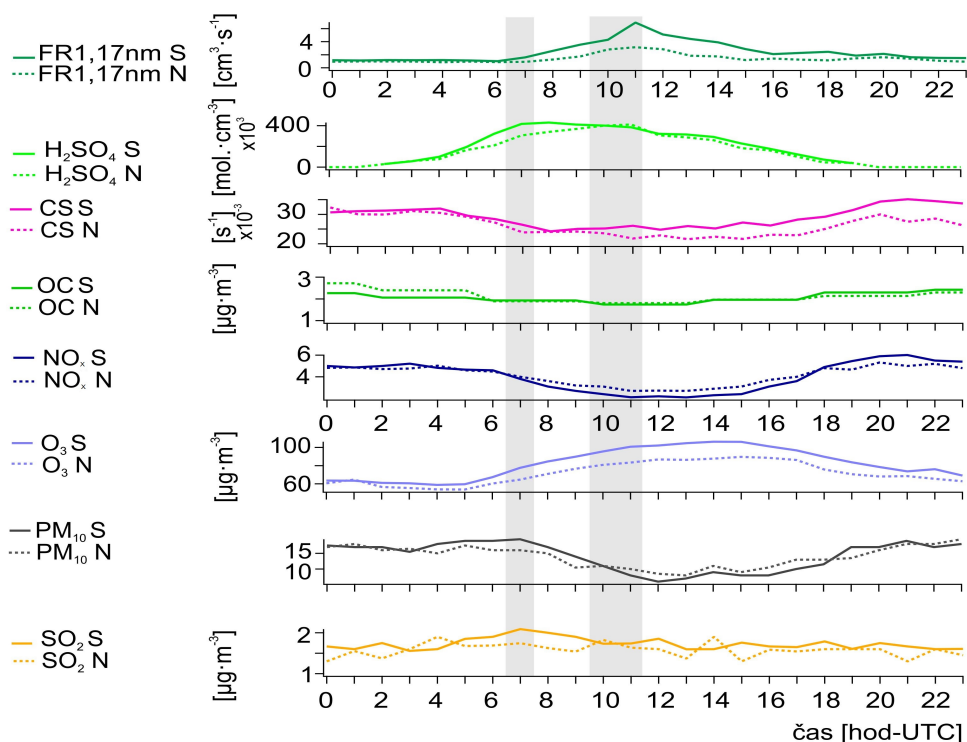
vedou k úspěšným stabilizacím klastrů následované nepřerušným růstem částic. Tento předpoklad například dokládají vyšší koncentrace O_3 a současně nižší koncentrace NO_X a OC po východu slunce (Obr. 3.15). NO_2 je jedním z prekurzorů O_3 , vznikající fotochemickými reakcemi. OC v tomto případě považujeme jako zástupce organických látek produkovaných vegetací a slouží tedy jako indikátor přítomnosti plynných organických látek. Organické látky VOC jsou sice na NAOK měřeny, avšak pouze $2 \times$ týdně po dobu 15 minut. Tato data tedy nejsou v práci použita. Výraznější snížení koncentrací NO_X a OC po východu slunce během dní se shodnou klasifikací může znamenat vyšší reaktivnost atmosféry oproti dnům s neshodnou klasifikací. Kromě formování O_3 jsou pravděpodobně podpořeny i další chemické reakce, například i formování částic.



Obrázek 3.14: Denní vývoj meteorologických parametrů při shodě a neshodě v klasifikacích. Šedé pruhy zvýrazňují začátek nárůstu koncentrace klastrů a čas maxima počtu klastrů během shody v klasifikacích. Plné linie znázorňují shodu, tečkované linie neshodu. ML - směšovací vrstva, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota, tlak - atmosférický tlak, RH - relativní vlhkost, WS - rychlost větru.

Fotochemickou aktivitu lze ověřit pomocí součtu koncentrací NO_2 a O_3 ($OX = NO_2 + O_3$). U shodných případů jsou hodnoty OX po východu slunce vyšší v porovnání s neshodnými případy. To potvrzuje, že při shodných případech jsou pravděpodobně chemické reakce intenzivnější (Obr. 3.16).

V obou případech (shod i neshod v klasifikacích) začíná formování klastrů po 7. hodině a je následováno kontinuálním a poměrně strmým nárůstem počtu klastrů zejména v nejnižší velikostní kategorii 1,17–1,26 nm trvajícím do 11. hodiny. Rozdíly v chování sledovaných složek atmosféry lze pozorovat u koncentrací SO_2 a proxy H_2SO_4 . U denního chodu koncentrací SO_2 je zřetelný zlom v kon-

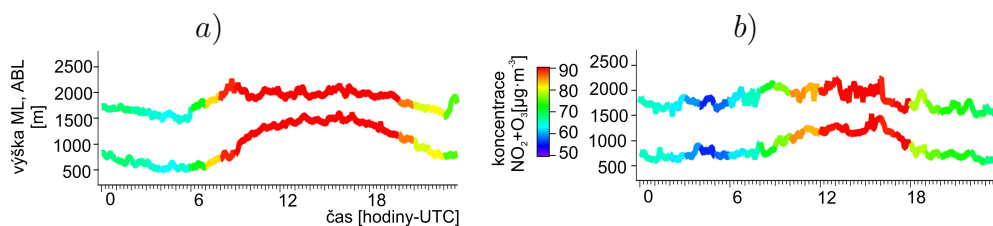


Obrázek 3.15: Denní vývoj koncentrací znečišťujících látek, proxy H_2SO_4 a rychlosti růstu klastrů. Šedé pruhy zvýrazňují začátek nárůstu koncentrace klastrů a čas maxima počtu klastrů během shody v klasifikacích. Plné linie znázorňují shodu, tečkované linie neshodu. SO_2 - oxid siřičitý, PM_{10} - částice o velikosti do $10\text{ }\mu\text{m}$, O_3 - přízemní ozon, NO_x - oxidy dusíku, OC - organický uhlík, CS - kondenzační ztráty, H_2SO_4 - kyselina sírová, FR - rychlost formování klastrů.

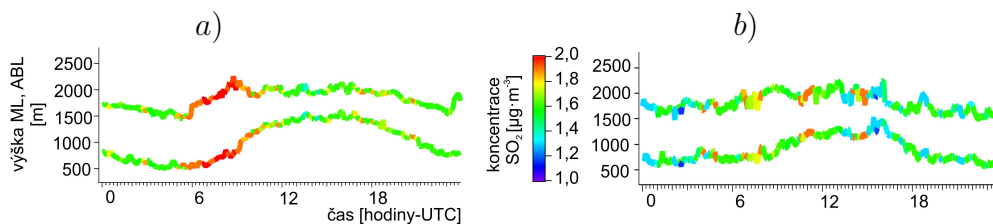
centracích při shodách klasifikací, a to právě v době počátku formování klastrů. Ve stejnou dobu (v 7 hodin UTC) kulminují i koncentrace proxy H_2SO_4 . Oproti tomu data z neshod v klasifikacích ukazují nižší a poměrně nestabilní koncentrace SO_2 . Koncentrace proxy H_2SO_4 od ranních hodin narůstají a maxima dosahují až v 11. hodin, tedy o 4 hodiny později než u shodných případů.

Vztah mezi výškou ML a ABL a koncentracemi SO_2 zobrazuje Obrázek 3.17. Během shodných případů byly nejvyšší koncentrace měřeny mezi 5. a 9. hodinou ranní v době nárůstu výšky ML i ABL. Během neshodných případů je ABL během dne stabilní. Koncentrace SO_2 se od 5. hodiny ranní, kdy dochází k postupnému nárůstu ML, výrazně nemění a zůstávají na stejné úrovni až do 12. hodiny.

Pro formování částic a jejich následný růst je nejdůležitější první polovina dne, tj. od 0 do 12 hodin (Obr. 3.14 a Obr. 3.15). Datové řady porovnávaných veličin byly rozděleny na dvě skupiny 0–6 a 6–12 hodin, a to pro případy, kdy se klasifikace shodovaly i neshodovaly. Významnost rozdílů mezi těmito skupinami (0–6 h shoda/neshoda, 6–12 h shoda/neshoda) byla testována Wilcoxon–Mann–Whitneyovým testem (W-M-W) (Bauer, 1972; Hollander a kol., 2013). Výsledky testů prokázaly na hladině významnosti $p < 0,05$ významné rozdíly mezi jednotlivými dvojicemi testovaných meteorologických prvků s výjimkou ML a ABL v časovém intervalu 6–12 hodin a WS pro oba časové intervaly. Mezi hodnotami rychlosti větru, ML a ABL (v čase 6–12 h) nejsou pro shodné a ne-

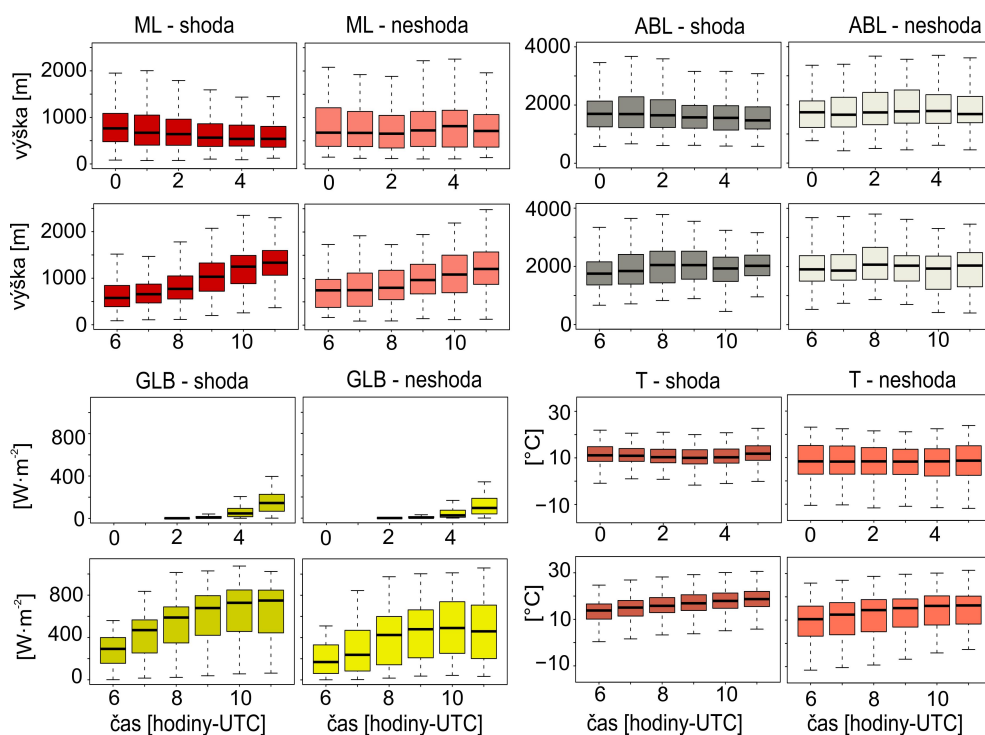


Obrázek 3.16: Denní vývoj výšky ML, ABL a OX ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) (pětiminutová data) ve dnech kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě a b) neshodovaly se.

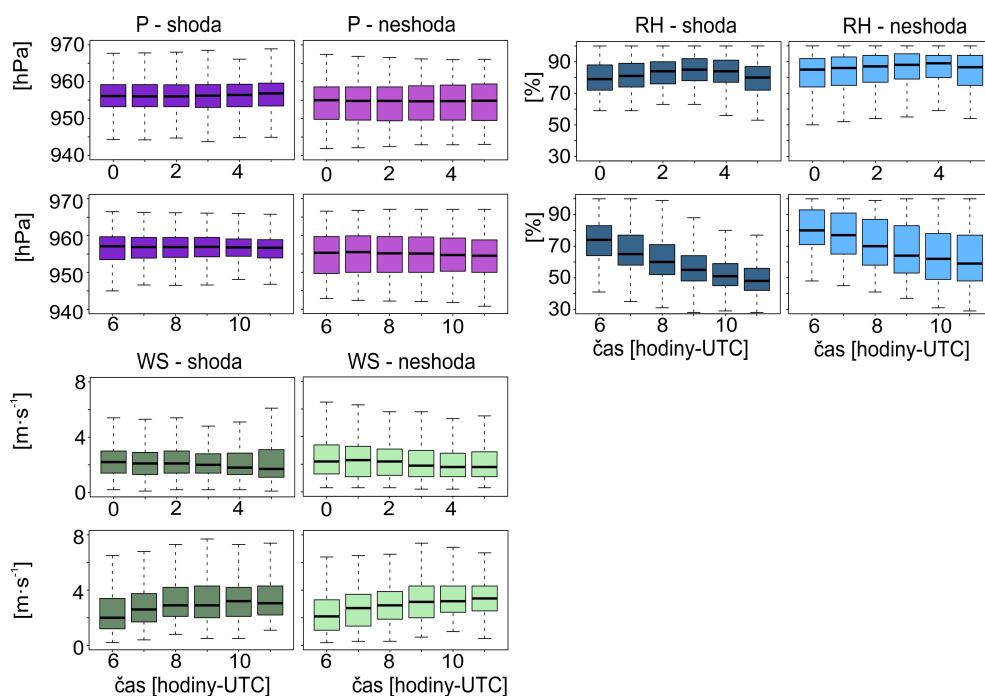


Obrázek 3.17: Denní vývoj výšky ML, ABL a koncentrací SO_2 (pětiminutová data) ve dnech kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě a b) neshodovaly se.

shodné případy statisticky významné rozdíly. Rozdíly mezi případy shody a neshody jsou patrné zejména pro časy mezi 6–12 hodinou (Obr. 3.18 a Obr. 3.19).



Obrázek 3.18: Krabicové grafy chodu hodnot meteorologických prvků mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. ML - směšovací vrstva, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota.

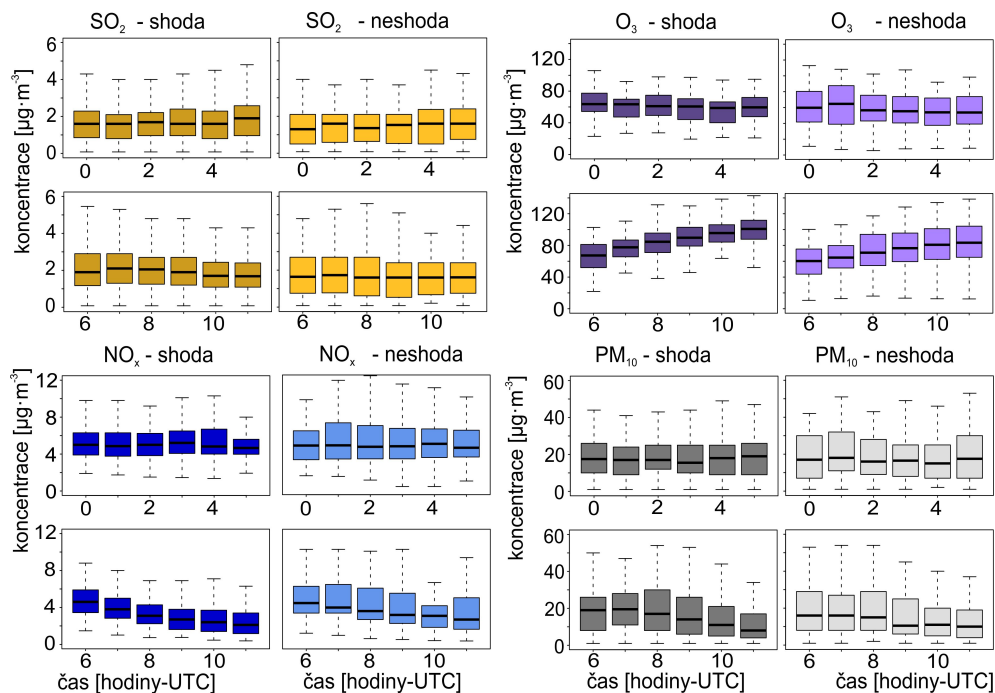


Obrázek 3.19: Krabicové grafy chodu hodnot meteorologických prvků mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. P - atmosférický tlak, RH - relativní vlhkost, WS - rychlost větru.

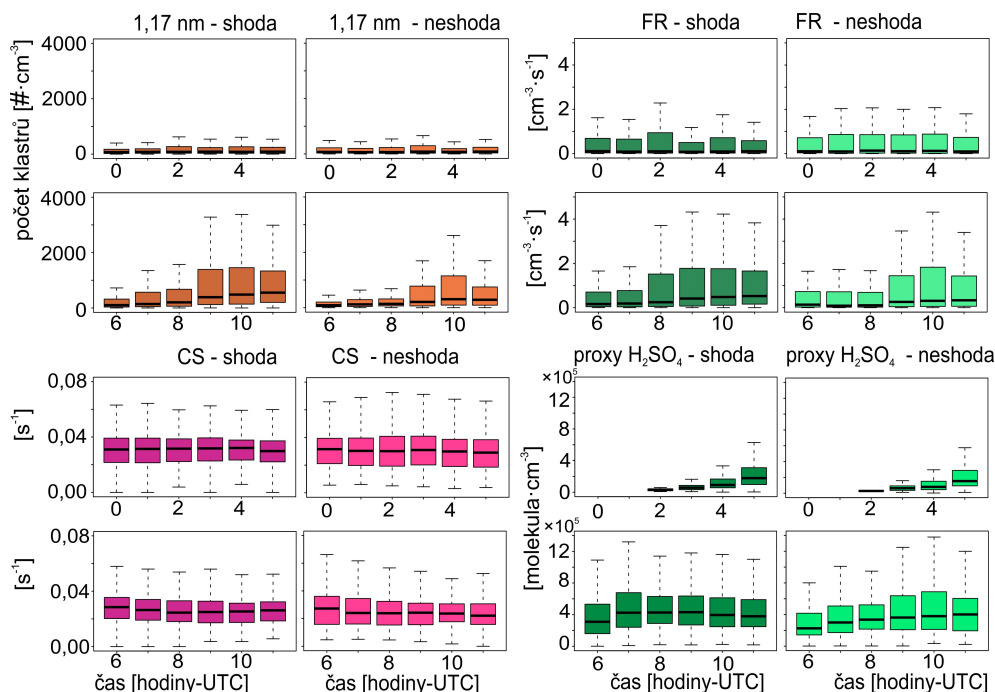
Výsledky W-M-W testů koncentrací znečišťujících látek prokázaly na hladině významnosti $p < 0,05$ významné rozdíly u SO_2 a O_3 u obou časových intervalů. Jak ukazuje Tabulka A.2, statisticky významné rozdíly nejsou mezi koncentracemi PM_{10} (v obou časových intervalech), NO_x v čase 0–6 hodin a OC v čase 6–12 hodin (Obr. 3.20).

Statisticky nevýznamné rozdíly v časových řadách byly zjištěny u dopočítaných charakteristik u koncentrací klastrů 1,17–1,27 nm, FR a proxy H_2SO_4 v čase 0–6 h (Tabulka A.2). Pouze u CS se prokázaly statisticky významné rozdíly hodnot mezi 0–6 i 6–12 hodinu pro případy shod a neshod v klasifikacích (Obr. 3.21).

Na základě těchto výsledků je možné usoudit, že započatý růst částic, který nebude přerušen, je ovlivněn meteorologickými podmínkami (zejména globálním zářením, teplotou, tlakem a vlhkostí vzduchu) a koncentracemi SO_2 a O_3 . Pro nepřerušovaný růst částic je zapotřebí, aby v ranních hodinách bylo kromě jiných parametrů dosaženo určitých hodnot (koncentrací) látek, které jsou pro stabilizaci a růst částic hlavní. Jde především o hodnoty globálního záření: minimálně $210,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ dle 1. kvartilu dat (medián $450,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$), což podpoří chemické reakce v atmosféře. Dále je zapotřebí dostatečné množství SO_2 (stabilně vyšší než $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, medián $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), aby mohla vznikat H_2SO_4 v dostatečném množství (vyšší než $2,8 \cdot 10^5 \text{ molekul}\cdot\text{cm}^{-3}$, medián $4,0 \cdot 10^5 \text{ molekul}\cdot\text{cm}^{-3}$).



Obrázek 3.20: Krabicové grafy chodu koncentrací znečišťujících látek mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. SO_2 - oxid siřičitý, PM_{10} - hmota částic o velikosti do 10 μm , O_3 - přízemní ozon, NO_x - oxidy dusíku.



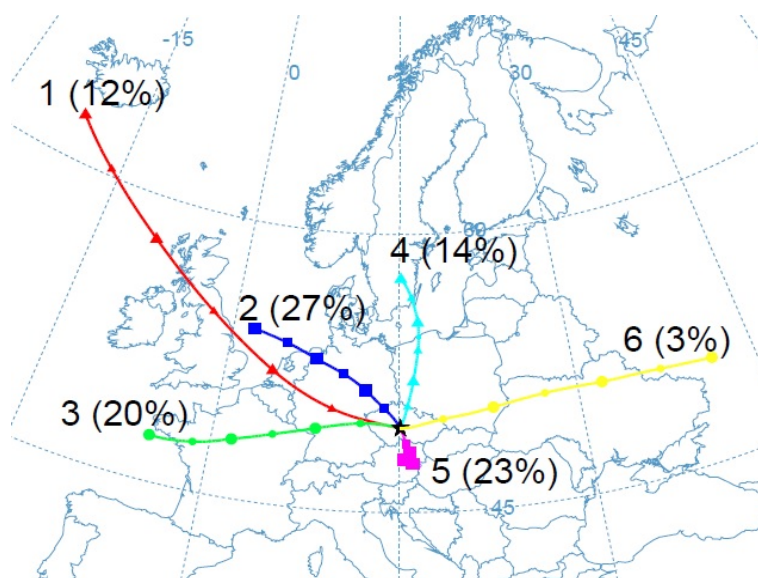
Obrázek 3.21: Krabicové grafy chodu hodnot vybraných charakteristik mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. 1,17 nm - počet klastrů vel. kategorie 1,17–1,27 nm, CS - kondenzační ztráty, H_2SO_4 - kyselina sírová, FR - rychlost formování klastrů.

3.5.1 Shluková analýza trajektorií vzdušných hmot

Složení atmosféry měřené v cílové lokalitě je ovlivněno různými zdroji. Vztah mezi zdrojem a receptorem (cílovou lokalitou) vzhledem ke složení atmosféry lze zkoumat pomocí zpětných trajektorií, ačkoli od místa původu se během přenosu k receptoru může složení vzdušné hmoty měnit (Fleming a kol., 2012).

Vliv vzdušných hmot (VH) různého původu, zahrnující i různé chemické složení a stáří, byl analyzován pro případy shod a neshod v klasifikacích NPF událostí.

Pro shlukovou analýzu byly použity tří denní zpětné trajektorie (více v Části 2.3.6.1) vygenerované s dvouhodinovou frekvencí (začátek v 00:00 UTC), tj. 12 trajektorií na den. Celkový počet 1739 trajektorií byl zprůměrován do 6 shluků (klastřů) VH. Mezi zprůměrovanými klastry VH lze identifikovat 4 klastry začínající nad mořem či nad mořem se pohybující (klastř 1–4) a 2 kontinentální klastry (Obr. 3.22). Klastř č. 1 a 6 lze charakterizovat jako čerstvou VH, klastř č. 5 jako zastárlelou VH.

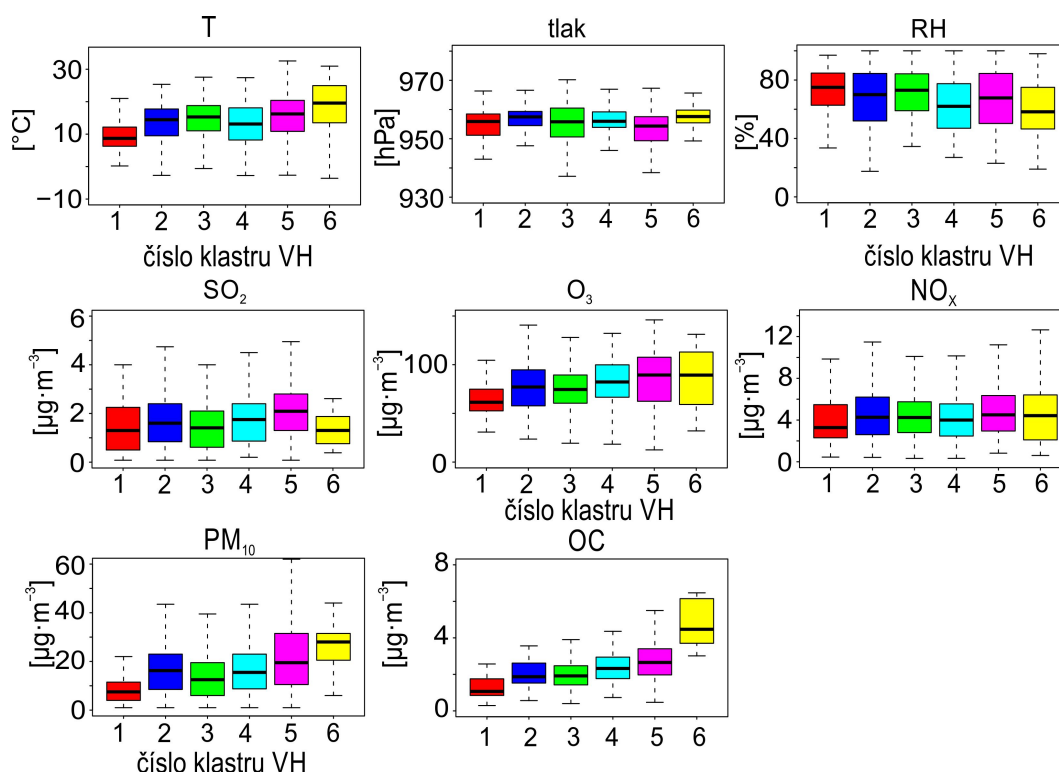


Obrázek 3.22: Shluková analýza trajektorií vzdušných hmot z 1739 zpětných trajektorií. Polohu receptoru označuje černá hvězda.

Vlastnosti vzduchových hmot byly porovnány na základě hodnot třech vybraných meteorologických parametrů (teplota, vlhkost a tlak vzduchu) a koncentrací znečišťujících látek (SO_2 , O_3 , NO_x , PM_{10} a OC). Stejně či odlišné vlastnosti byly testovány pomocí porovnání mediánů Dunnovým testem s použitím Holmovy metody úpravy pro mnohonásobná porovnání (Dinno, 2015; Dunn, 1961).

Statistickou významnost rozdílů v mediánech lze pro každou veličinu hodnotit v 15 kombinacích mezi dvojicemi VH (např. koncentrace PM_{10} ve VH č. 1 vs VH č. 2, VH č. 1 vs VH č. 3, VH č. 2 vs VH č. 3, atd.). Největší rozdíly tj. 100% odlišnost⁴ byly zaznamenané u koncentrací PM_{10} a OC, teplota a vlhkost vzduchu se odlišovala v 73 % a 67 %. Největší odlišnost byla u VH č. 1 (pro teplotu vzduchu) a u VH č. 4 (pro vlhkost vzduchu). Koncentrace SO_2 se nejvíce

⁴Mezi všemi kombinacemi klastřů vzduchových hmot nebyly žádné statisticky významné rozdíly mediánu koncentrací dané látky na hladině významnosti 0,05.



Obrázek 3.23: Krabicové grafy hodnot vybraných meteorologických parametrů a koncentrací znečišťujících látek v ovzduší měřené při různých typech VH.

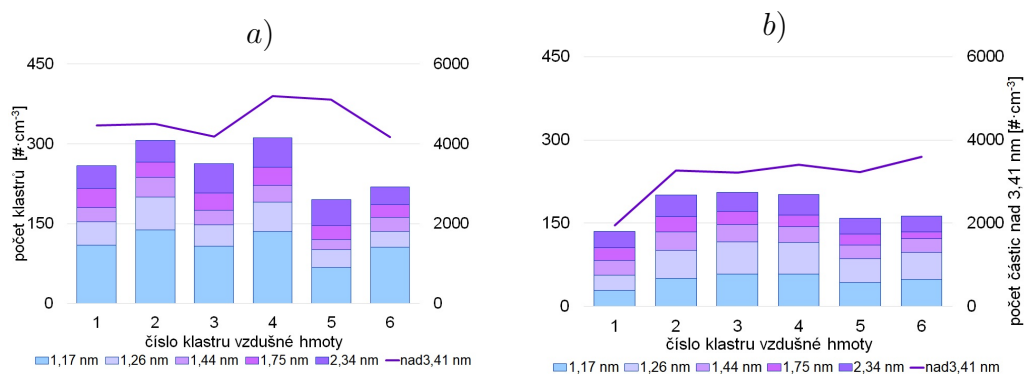
liší v klastru č. 5 a odlišnost mezi klastry je 60 %. Vyrovnanější hodnoty jsou mezi klastry VH u koncentrací O₃ (53 %) a tlaku vzduchu (46 %). Koncentrace O₃ je nejčastěji odlišná v klastru VH č. 1. a tlak vzduchu v klastru č. 6. Nejstabilnější hodnoty byly zaznamenány u koncentrací NO_x, statisticky významné rozdíly mediánů byly pouze u 20 % kombinací a to mezi VH č. 1 a 2, 1 a 5, 4 a 5 (Obr. 3.23). Odlišné vlastnosti mezi klastry VH se prokázaly mezi jednotlivými VH, avšak ne mezi dvěma základními typy tj. mořskou a kontinentální VH.

Vliv VH různého původu na nepřerušovaný růstu částic od velikosti klastrů 1,17 nm byl hodnocen pouze pro statisticky významné rozdíly během shod a neshod mezi stejnými klastry VH (např. rozdíl mezi koncentracemi SO₂ při shodě a při neshodě v klasifikacích ve VH č. 2). V případě, že výsledek porovnání rozdílů mediánů byl statisticky významný, hodnoty určité veličiny byly v dané VH odlišné, tj. nulová hypotéza (H₀) byla zamítnuta.

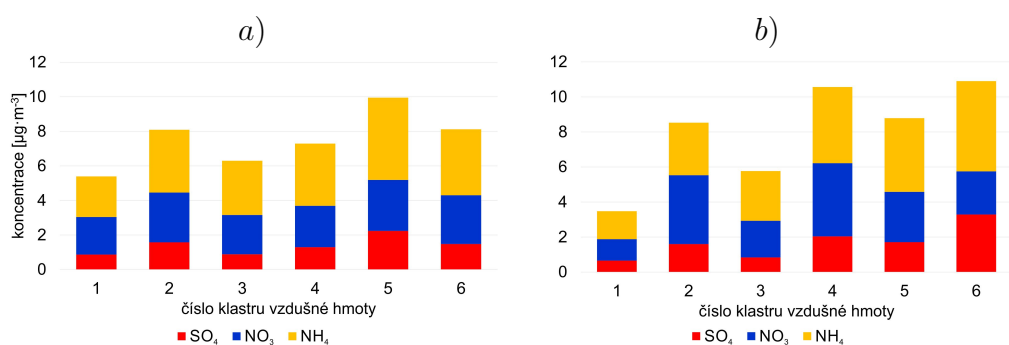
Počty čerstvě formovaných klastrů ve velikosti 1,17–1,27 nm byly pro případy shod nejvyšší ve VH č. 2, nejnižší v VH č. 5 (Obr. 3.24 a). V neshodných případech byly nejvyšší koncentrace v klastru VH č. 3 a nejnižší v klastru VH č. 1. Výsledky Dunnova testu prokázaly statisticky nevýznamné odlišnosti mezi hodnotami počtu klastrů ve VH č. 1–6 pro shodné i neshodné případy. Na počet klastrů ve velikostní kategorii 1,17–1,27 nm nemá původ VH vliv.

Nejvyšší počet celkového počtu částic byl pro shodné případy zaznamenán ve VH č. 4, pro neshodné případy ve VH č. 6 (Obrázek 3.24). Statisticky významné rozdíly jsou při shodných a neshodných případech ve VH č. 1–5. Pouze u VH č. 6 byl rozdíl statisticky nevýznamný (Tabulka A.3).

Chemické složení jednotlivých klastrů pro shody i neshody bylo analyzováno



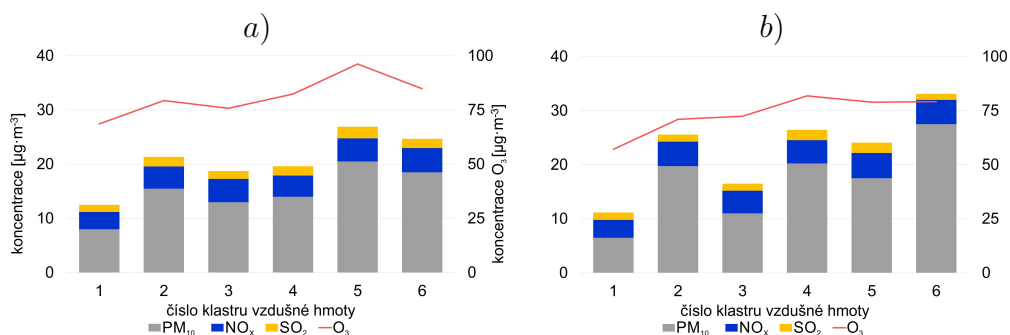
Obrázek 3.24: Počet zárodečných klastrů a celkový počet částic v jednotlivých klastrech VH při a) shodě a b) neshodě v klasifikaci NPF.



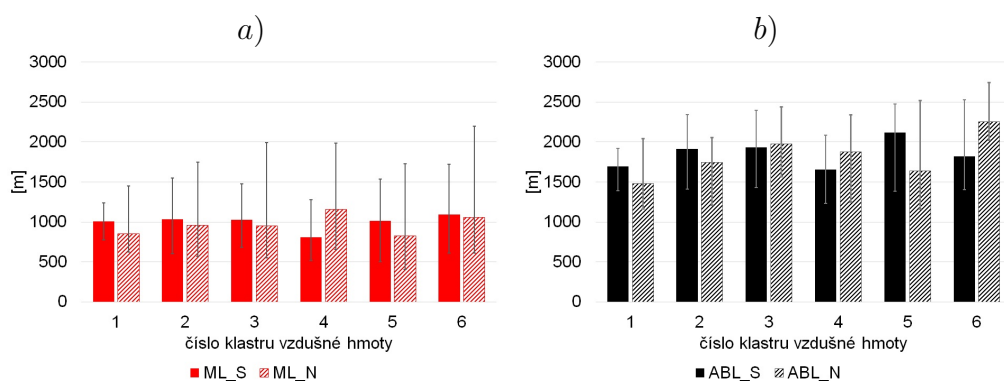
Obrázek 3.25: Chemické složení aerosolových částic v jednotlivých klastrech VH při a) shodě a b) neshodě v klasifikaci NPF.

pro chemické složení aerosolových částic, koncentrace plynných složek a částic PM₁₀. Pro hodnocení chemického složení aerosolu bylo využito denní měření síranových (SO₄), dusičnanových (NO₃) a amonných iontů (NH₄) na filtr. Toto měření nemá separační hlavici, a proto data nejsou kombinována s výsledky jiných měření. Ke klastrům vzdušných hmot byla přiřazena vždy denní koncentrace iontů, tedy 12× stejná hodnota. Nejvyšší koncentrace SO₄, NO₃ a NH₄ byly zaznamenány ve VH č. 5 u shody, nejnižší v VH č. 1 u shodných i neshodných případů. Při neshodných případech byly měřeny nejvyšší koncentrace SO₄ a NH₄ ve VH č. 6, NO₃ ve VH č. 4 (Obrázek 3.25). Mezi shodnými a neshodnými případy byly koncentrace SO₄ statisticky významně odlišné ve VH č. 1, 3, 4 a 6; NO₃ ve VH č. 1, 2 a 4; NH₄ ve VH č. 1, 4 a 5 (Tabulka A.3). Nejvýznamnější rozdíly v chemickém složení aerosolových částic mezi shodnými a neshodnými případy byly pozorovány ve VH č. 1 a č. 4.

Nejvyšší koncentrace SO₂ a O₃ byly v případech shody klasifikací zaznamenány ve VH č. 5, NO_x ve VH č. 6. V neshodných případech byly nejvyšší koncentrace SO₂ a O₃ měřeny ve VH č. 4, NO_x ve VH č. 5 (Obrázek 3.26). Výsledky Dunnova testu ukázaly převážně statisticky nevýznamné rozdíly mezi skupinami koncentrací plynných polutantů ve VH, zejména u koncentrací SO₂ a NO_x. To znamená, že původ VH nemá na koncentrace SO₂ a NO_x vliv. Oproti tomu byly zaznamenány statisticky významné rozdíly mezi koncentracemi O₃ ve VH č. 1, 2 a 5 (Tabulka A.3), prokázal se tedy vliv VH na koncentrace O₃. Nejnižší kon-



Obrázek 3.26: Koncentrace plynných složek a PM_{10} v jednotlivých klastech VH při a) shodě a b) neshodě v klasifikaci NPF.



Obrázek 3.27: a) Výška ML a b) ABL v jednotlivých klastech VH. S značí shodu, N neshodu v klasifikaci NPF.

centrace PM_{10} a OC byly měřeny při shodných i neshodných případech ve VH č. 1. Mezi případy shod a neshod nejsou ve VH statisticky významné odlišnosti mezi koncentracemi PM_{10} i OC. Odlišnost dat se prokázala pouze u VH č. 4, a to u koncentrací PM_{10} i OC (Tabulka A.3).

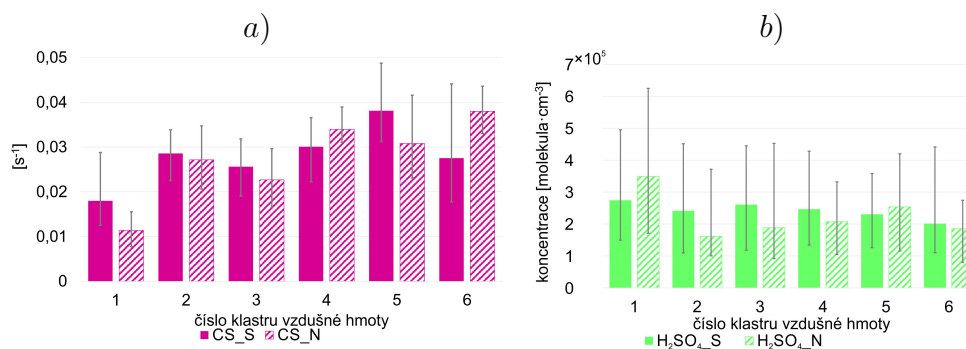
Statisticky významné rozdíly mezi hodnotami výšky ML a ABL nebyly mezi skupinami shod a neshod zjištěny u žádné VH (Tabulka A.3, Obrázek 3.27). Původ VH tedy nemá na výšku ML a ABL vliv.

Výsledky Dunnova testu neprokázaly odlišnost ani mezi koncentracemi proxy H_2SO_4 v jednotlivých VH (Tabulka A.3).

Nejvyšší hodnoty CS byly pro shodné případy měřeny ve VH č. 5 (stejně jako SO_4 , NO_3 , NH_4 , SO_2 , O_3 , PM_{10} a OC), u neshodných případů ve VH č. 6 (stejně pro SO_4 , NH_4 , PM_{10} a OC) (Obr. 3.28). Tyto výsledky ukazují na závislost mezi CS a množstvím naakumulovaných látek. Odlišnosti mezi hodnotami CS při shodě a neshodě v klasifikacích byly prokázány jako statisticky významné mezi VH č. 1, 4 a 5 (Tabulka A.3). To znamená, že původ VH má vliv na hodnoty CS.

Rozdělení datového souboru na shodné a neshodné případy a jejich následná klastrová analýza prokázala vliv původu vzdušných hmot na některé veličiny. Nejčastěji byly zaznamenány statisticky významné rozdíly v koncentraci polutantů ve VH č. 4 (mořská), 1 (čerstvá mořská) a 5 (zestárlá kontinentální).

Historie VH č. 1, 4 a 5 má statisticky významný vliv i na hodnoty CS a NH_4 v případech shod a neshod. To může naznačovat, že součástí těchto vzducho-



Obrázek 3.28: a) Hodnoty CS a b) koncentrace proxy H_2SO_4 v jednotlivých klastech VH. S značí shodu, N neshodu v klasifikaci.

vých hmot je odlišné množství kondenzovatelného materiálu, který podporuje růst částic (Bousiotis a kol., 2019), nebo se liší chemické složení již existujících částic, a tím dochází ke snížení efektivity odstraňování kondenzovatelných par z atmosféry i přes vysoké CS (Tuovinen a kol., 2020). Vyšší hodnoty CS během shod v klasifikacích ve VH č. 1 a 5 podporují zjištění z posledních let (např. Chu a kol. (2019); Kulmala a kol. (2017)), kdy se prokázalo že formování částic (NPF události) probíhá častěji ve znečištěných oblastech, kde jsou společně s vyššími hodnotami CS v ovzduší přítomny i další plynné látky, které podporují NPF události.

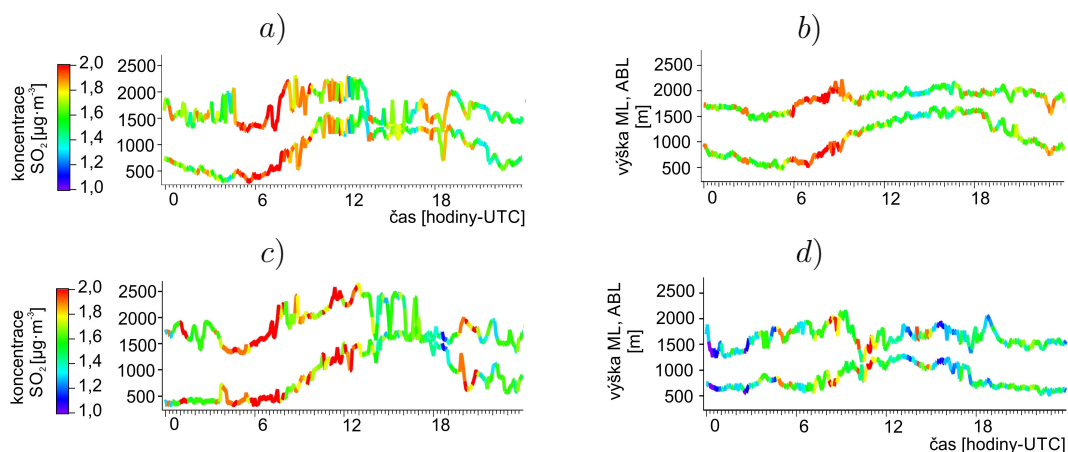
3.5.2 Vliv dálkového transportu na koncentrace SO_2

Ovlivnění cílové lokality dálkovým transportem SO_2 bylo analyzováno na základě výšky zpětných trajektorií. V celkovém souboru dat 147 dní (shody - 92 dní a neshody - 55 dní), byly denní trajektorie vzduchových hmot rozděleny na dva základní typy - vysoké a nízké. Vysoké trajektorie mají tři dny před dosažením cílové lokality výšku vyšší než 2000 m, a posledních 24 h výše než 1000 m. Nízké trajektorie vzdušných hmot jsou takové, které k cílovému bodu proudily ve výšce blízké 500 m (Obr. A.4). Frekvence výskytu vysokých a nízkých trajektorií vzduchových hmot během shodných a neshodných případů v klasifikaci uvádí Tabulka 3.3.

vysoké VH - shody	nízké VH - shody	vysoké VH - neshody	nízké VH - neshody
17 %	56 %	21 %	47 %

Tabulka 3.3: Procentuální výskyt vysokých a nízkých trajektorií vzduchových hmot během shodných a neshodných případů.

Koncentrace SO_2 měřené při zemi se zvyšují před východem slunce a to v případech kdy byly VH transportovány vysoko i nízko. Pouze v případě neshod v klasifikacích byly během přenosu nízkých VH koncentrace SO_2 poměrně stabilní (Obr. 3.29). Odlišnosti jsou patrné v charakteru ABL během transportu vysoké VH při shodné i neshodné klasifikaci (Obr. 3.29 a, c) a částečně při přenosu nízkých VH ve shodných případech (Obr. 3.29 b). Výška ABL v noci mírně kolísá,



Obrázek 3.29: Denní vývoj výšky ML, ABL a koncentrací SO_2 (pětiminutová data) a) vysoké VH - shody, b) nízké VH - shody, c) vysoké VH - neshody, d) nízké VH - neshody v klasifikacích.

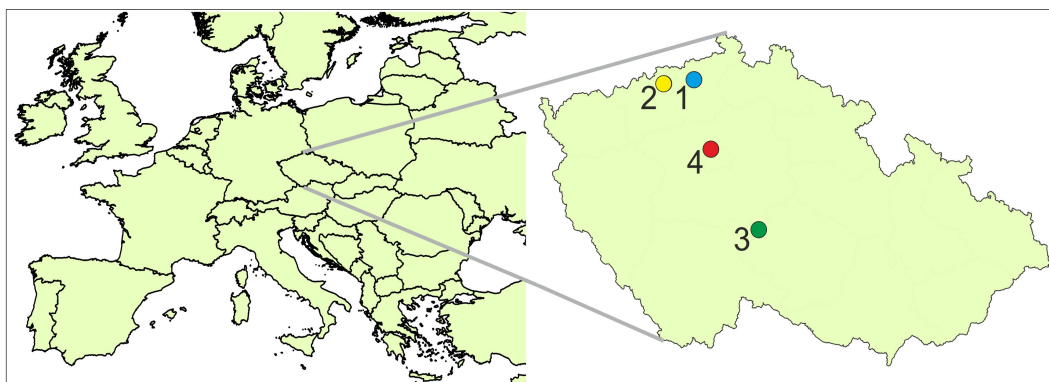
avšak v brzkých ranních hodinách dochází k razantnímu poklesu výšky (v případě nízkých VH pro shodné případy pozorujeme mírnější pokles). Podobně je tomu i pro ABL při NPF případech hodnocených v Části 3.4.

Tyto výsledky mohou indikovat, že koncentrace SO_2 jsou součástí dálkového transportu a při snížení výšky ABL v ranních hodinách dochází k jejich přenosu do nižších vrstev atmosféry a tím dochází ke zvýšení koncentrací SO_2 měřených při zemi. Zda výška přesunu VH a s ní transportované koncentrace SO_2 ovlivňuje růst zárodečných klastrů se neprokázalo, protože nárůst koncentrací SO_2 během transportu vysokých VH byl téměř identický pro shodné i neshodné případy.

3.6 Rychlost růstu aerosolových částic v různých typech prostředí⁵

Míra vlivu podmínek atmosféry, ať už jde o meteorologické podmínky či chemické složení ovzduší, na tvorbu nových částic byla prověřena studií sledující podmínky pro růst částic na čtyřech pozadových stanicích v České republice. Tyto stanice se nacházejí na pozadí odlišných typů prostředí (městské, průmyslové a předměstské), jsou tedy mimo jiné ovlivňovány i jinou směsí znečišťujících látek. Jako hlavní sledované parametry byly zvoleny rychlost růstu (Growth Rate - GR) a kondenzační ztráty (Condensation Sink - CS), jejichž hodnoty jsou ovlivněny atmosférickými podmínkami.

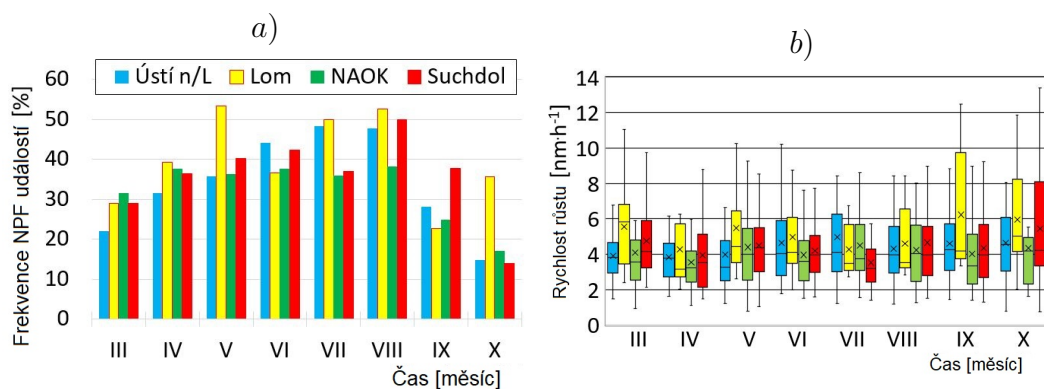
Vybrané pozadové stanice měří PNSD ve stejném či podobném velikostním rozsahu jako na NAOK. Jedná se o stanice Ústí nad Labem-město (Ústí n/L, městská pozadová stanice, 50°39'39" s. š., 14°2'35" v. d., 147 m n. m.), Lom (průmyslová pozadová stanice, 50°35'8" s. š., 13°40'24" v. d., 265 m n. m.) a Praha-Suchdol (Suchdol, předměstská pozadová stanice, 50°7'35" s. š., 14°23'4" v. d., 277 m n. m.) (Obrázek 3.30). Studie je zaměřená na období března až října 2013–2017 (na stanici Lom jsou k dispozici data PNSD až od roku 2017). Období března až října bylo vybráno kvůli vyšší pravděpodobnosti výskytu NPF událostí. Cílem bylo ověřit, jak se projevují jiné zdroje a vliv okolí na GR a CS během NPF událostí. Podrobné informace o potencionálních zdrojích ovlivňujících stanice a přístrojovém vybavení jsou uvedeny v Holubová Šmejkalová a kol. (2020).



Obrázek 3.30: Poloha čtyř pozadových stanic vybraných pro studii růstu částic. 1 - Ústí n/L, 2 - Lom, 3 - NAOK, a 4 - Suchdol.

Klasifikace dní s výskytem NPF událostí byla na všech stanicích provedena dle stejného postupu jako pro NAOK, uvedeným v Části 2.3.4. Frekvence NPF událostí nemá napříč stanicemi charakteristické chování (Obr. 3.31 a) a (Tab. 3.4). Nedochází ke shodě s nejvyšším počtem událostí ve stejném měsíci (NAOK - červen a srpen, Ústí n/L - červenec, Lom - květen, Suchdol - srpen). Nejnižší počet událostí se na všech stanicích vyskytuje v říjnu, s výjimkou stanice Lom. Podobně různé chování bylo zaznamenáno i u GR (Obr. 3.31 b). Nejvyšší hodnota mediánu (4,2 a 5,1 nm·h⁻¹) na NAOK a Ústí n/L byla zaznamenána v říjnu, na

⁵Výsledky v této části byly publikovány v Holubová Šmejkalová a kol. (2020).



Obrázek 3.31: Roční chod frekvence dní s NPF událostmi (a) a variabilitou GR (b) na stanici Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol, březen–říjen 2013–2017.

stanici Suchdol v květnu ($4,8 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$) a v březnu na stanici Lom ($5,9 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$). Výsledky naznačují slabou vazbu na různé sezonní atmosférické podmínky.

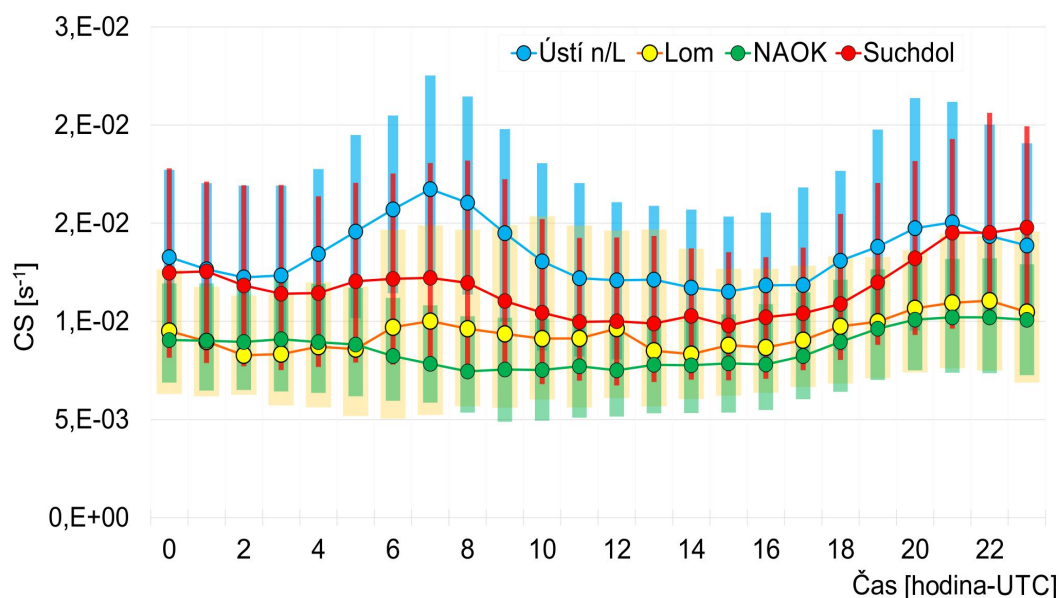
Stanice	Měsíc		III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
	Událost									
Ústí n/l.	NON		40	34	26	22	24	18	32	38
	NPF		31	42	46	53	60	55	38	19
	UND		70	57	57	45	40	42	65	72
	Celkem		141	133	129	120	124	115	135	129
Lom	NON		10	12	7	13	7	5	9	12
	NPF		9	11	16	11	13	10	5	10
	UND		12	5	7	6	6	4	8	6
	Celkem		31	28	30	30	26	19	22	28
NAOK	NON		61	34	25	28	40	32	51	60
	NPF		61	34	25	28	40	32	51	60
	UND		43	47	59	58	51	47	40	32
	Celkem		152	130	132	138	142	128	121	111
Suchdol	NON		19	19	8	16	6	9	12	24
	NPF		36	40	49	47	30	50	34	17
	UND		69	49	64	43	39	42	37	65
	Celkem		124	110	122	111	81	100	90	122

Tabulka 3.4: Klasifikace dní s výskytem NON, NPF a UND událostí na stanici Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol, březen–říjen 2013–2017.

Podobně jako se prokázal vliv různých atmosférických podmínek na NPF a NON události (Část 3.4), lze i v denním vývoji hodnot CS identifikovat spojitosti s charakterem stanice a tedy i úrovní znečištění. U stanice NAOK se ve vývoji CS projevuje větší vzdálenost od přímých zdrojů znečištění.

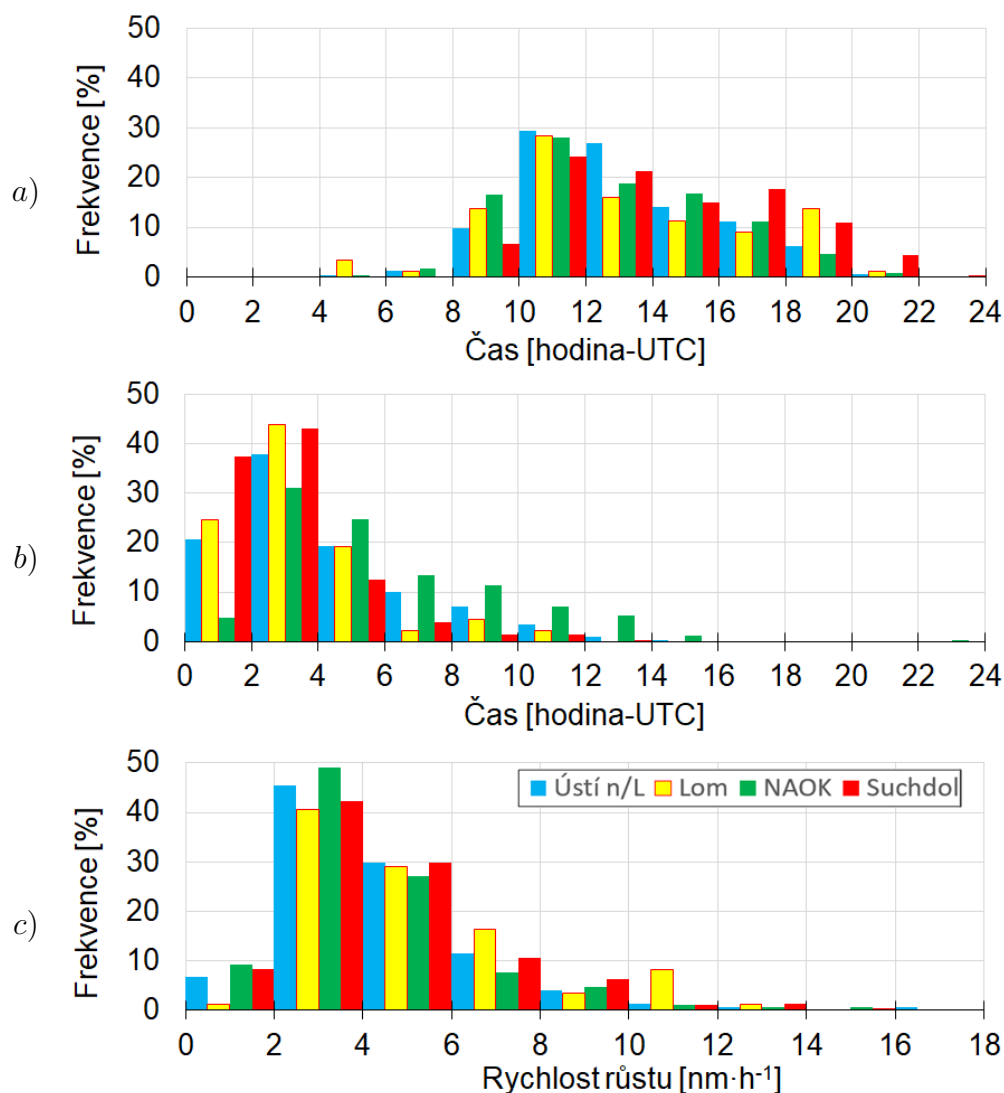
CS reaguje na změny výšky ABL (konkrétněji na ML). Pokles CS byl evidován po východu slunce ($9,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), nízké hodnoty trvají až do odpoledních hodin ($7,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), (Obr. 3.32). Odlišnou situaci lze sledovat na městské a předměstské pozadové stanici Ústí n/L a Suchdol, kde CS reaguje na zvýšenou produkci znečišťujících látek během ranní a večerní špičky. Po třetí hodině ranní dochází k nárůstu hodnot, jenž vrcholí v 7 hodin (CS $1,7 \cdot 10^{-2}$ a $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Oproti stanici Suchdol není druhotné maximum ve večerních hodinách na stanici Ústí n/L výraznější než ranní. Ze zmíněných denních chodů CS zcela vybočují výsledky stanice Lom. Po dosažení maximálních hodnot v ranních hodinách dochází k velice pozvolnému poklesu vystřídaném nárůstem hodnot v poledních hodinách. Popsané chování CS je pravděpodobně spojeno s vyšší resp. nižší úrovní znečištění. Tedy vysoké hodnoty CS jsou projevem zvýšených koncentrací polutantů.

Výsledky Pearsonova korelačního koeficientu R ukazují na vztah mezi CS a PM_{10} ($R = 0,50$ NAOK, $R = 0,56$ Ústí n/L, $R = 0,40$ Lom a $R = 0,67$ Suchdol). Pouze u stanic Ústí n/L a Suchdol se projevil nárůst CS při zvýšení koncentrací NO_2 a PM_{10} , tedy polutantů typických pro dopravní zdroje (ČHMÚ, 2019). Pro ostatní stanice i ostatní proměnné byly hodnoty CS poměrně stabilní. Tyto výsledky tedy mohou indikovat vliv dopravy jako zdroje znečištění v městských a příměstských oblastech.



Obrázek 3.32: Denní chod hodnot CS na stanicích Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol. Body označují hodnotu mediánu, horní/dolní okraje obdélníků označují 3. a 1. kvartil.

Charakter GR v různých typech prostředí byl sledován na základě kategorizovaných charakteristik - čas začátku, délka a rychlost růstu. Datový soubor byl rozdělen na intervaly reprezentující dvouhodinové úseky (u GR $2 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$), pro každý interval byla vypočtena frekvence výskytu z celkového počtu případů.



Obrázek 3.33: Charakteristiky růstu částic během NPF událostí na stanici Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol. a) Frekvence času začátku růstu částic, b) Frekvence časového intervalu růstu částic, c) Frekvence rychlosti růstu částic.

Všechny stanice charakterizuje nejčastější začátek růstu mezi 10. a 12. hodinou. Od tohoto maxima je pro NAOK stejně jako pro Ústí n/L typický postupný pokles frekvence začátku růstu směrem k večerním hodinám. Naopak nárůst frekvence byl zaznamenán v časovém intervalu mezi 16.–18. hodinou na stanici Suchdol, a od 18. do 20. hodiny na stanici Lom (Obr. 3.33 a).

Typická délka růstu pro všechny stanice byla 2–4 hodiny. Na stanici NAOK dochází k postupnému snižování frekvence délky růstu, avšak NAOK je zároveň jedinou stanicí, kde růst trvá více než 12 hodin s frekvencí vyšší než 5 %. Tento jev je pravděpodobně ovlivněn nízkou hodnotou CS indikující menší úroveň koncentrací již existujících částic. Tak nedochází k inhibici již započatého procesu růstu. Další odlišností je nejnížší frekvence délky růstu v kategorii 0–2 hodiny. U zbylých stanic je právě tato nejkratší doba trvání růstu druhá nejfrekventovanější. (Obr. 3.33 b). Všechny stanice mají velmi podobnou mediánovou hodnotu GR blízkou $4 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$, i frekvence výskytu je nejvyšší v kategoriích 2–4 a 4–6 $\text{nm} \cdot \text{h}^{-1}$.

Mezi stanicemi není výrazný rozdíl ve variabilitě hodnot, kromě stanice Lom, kde se vyskytl nárůst frekvence výskytu GR přes $10 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ (Obr. 3.33 c).

3.6.1 Identifikace polohy a vlivu lokálních, regionálních a vzdálených zdrojů na hodnotu rychlosti růstu částic

Rychlost růstu je ovlivněna chemickými procesy v atmosféře, a tak by poloha a vzdálenost zdrojů znečištění měla mít vliv na rychlost růstu částic. Vliv lokálních, regionálních či vzdálených zdrojů byl odhadnut pro NPF události, kdy GR bylo vyšší než hodnota 3. kvartilu vypočteného ze všech dat během NPF událostí. Odhady polohy zdrojů byly vypočteny na základě vztahu mezi rychlostí a směrem větru a vybranými proměnnými s využitím funkce podmíněné pravděpodobnosti (Conditional Probability Function - CPF) (viz. Část 2.3.6.1). CPF byly vypočteny nejen pro GR, ale i pro koncentrace SO_2 , NO_2 , PM_{10} , proxy H_2SO_4 a hodnoty CS ve dnech, kdy GR pro jednotlivé stanice byla vyšší než hodnota 3. kvartilu.

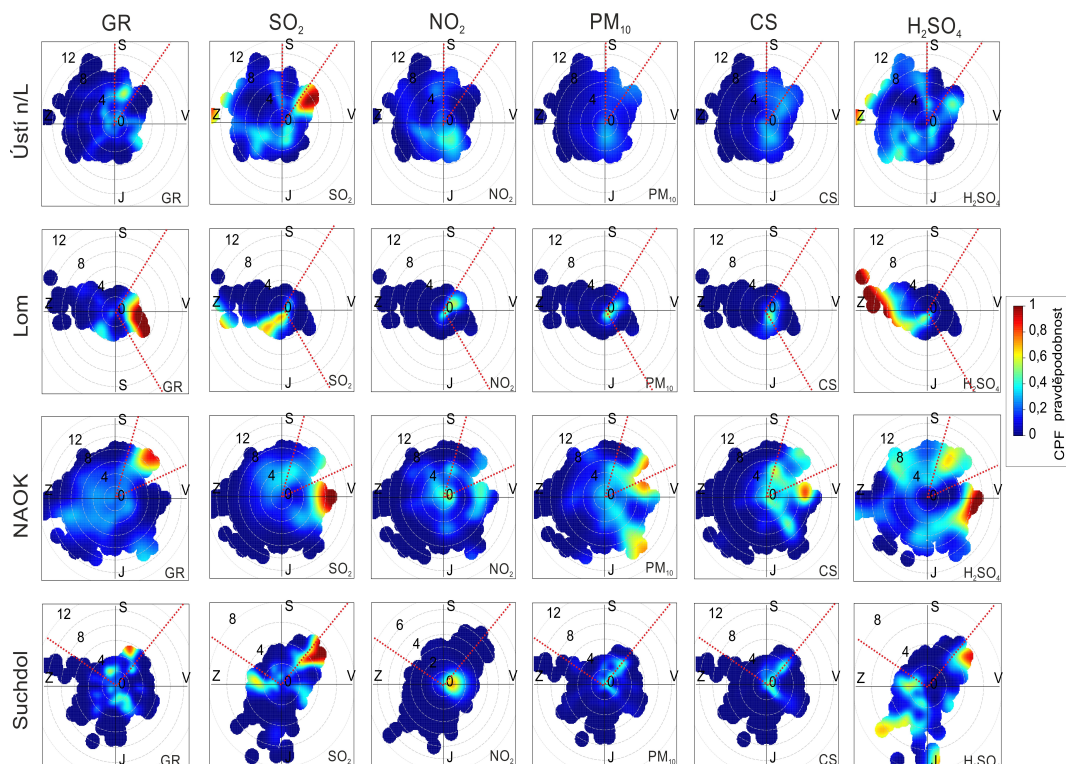
Na NAOK byla zaznamenána pravděpodobnost výskytu $\text{GR} \geq 3.$ kvartil blízká 0,9 při SV směrech větru s rychlostí $8\text{--}10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, jež indikuje regionální zdroj (Obr. 3.34). V tomto směru od stanice se nachází dálnice D1. Pravděpodobnost mezi 0,6 a 0,8 byla v tomto směru zjištěna u PM_{10} a proxy H_2SO_4 . Ostatní sledované veličiny v daném směru ukazují pravděpodobnost pouze okolo 0,3. Silnější signál byl pozorován u SO_2 , CS a proxy H_2SO_4 ve východním směru.

Na stanici Ústí n/L nebyla identifikována shoda s nejsilnější hodnotou signálu GR 0,6 v SSV směru a rychlosti větru $4\text{--}6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ s ostatními sledovanými veličinami (v popsáném sektoru mají pravděpodobnost pod 0,4). Shoda byla nalezena pouze v SV směru (nejvyšší koncentrace SO_2), kde byla vypočítána druhá nejvyšší pravděpodobnost výskytu dané hodnoty GR. Za potencionální zdroj mající vliv na GR lze označit rušnou silnici a tepelnou elektrárnu.

Podobně nízkou shodu ve výsledcích lze nalézt i pro stanici Lom. Zde byl spočten nejsilnější signál pro GR (pravděpodobnost blízká 1) v sektoru mezi směry SV až JV. V této lokalitě se nachází lom Bílina, elektrárna a dva provozy na výrobu skla. U ostatních proměnných je však vyšší pravděpodobnost zaznamenána při odlišných rychlostech větru a ne přímo v identické oblasti jako pro GR. Další potencionální zdroj ovlivňující GR (pravděpodobnost GR okolo 0,4) byl identifikován v JZ směru, kde je umístěn chemický areál Záluží. V tomto směru byla nalezena hodnota pravděpodobnosti u koncentrací SO_2 a proxy H_2SO_4 v rozmezí 0,4–0,7. SO_2 (a dalšími chemickými reakcemi pak i H_2SO_4) může vznikat při rafinaci ropy, která v těchto chemických provozech probíhá.

Na stanici Suchdol byla zaznamenána pravděpodobnost GR převyšující 0,5 v různých lokalitách v sektorech od SZ po SV. Potencionálními zdroji pro GR zde může být silnice s vysokým objemem dopravy a lokální vytápění. Výsledky dalších veličin opět nejsou plně ve shodě s polohou potencionálních zdrojů pro GR. Například nejvyšší koncentrace SO_2 , PM_{10} , proxy H_2SO_4 a hodnoty CS byly měřeny při SZ směru větru (Obr. 3.34).

Z CPF analýzy tak lze usoudit, že na hodnotu GR mohou mít vliv jiné zdroje než zdroje sledovaných veličin, nebo má vliv čerstvost emisí. Čerstvé emise (emitované na stanicích Ústí n/L, Lom a Suchdol) musí pravděpodobně projít jistými



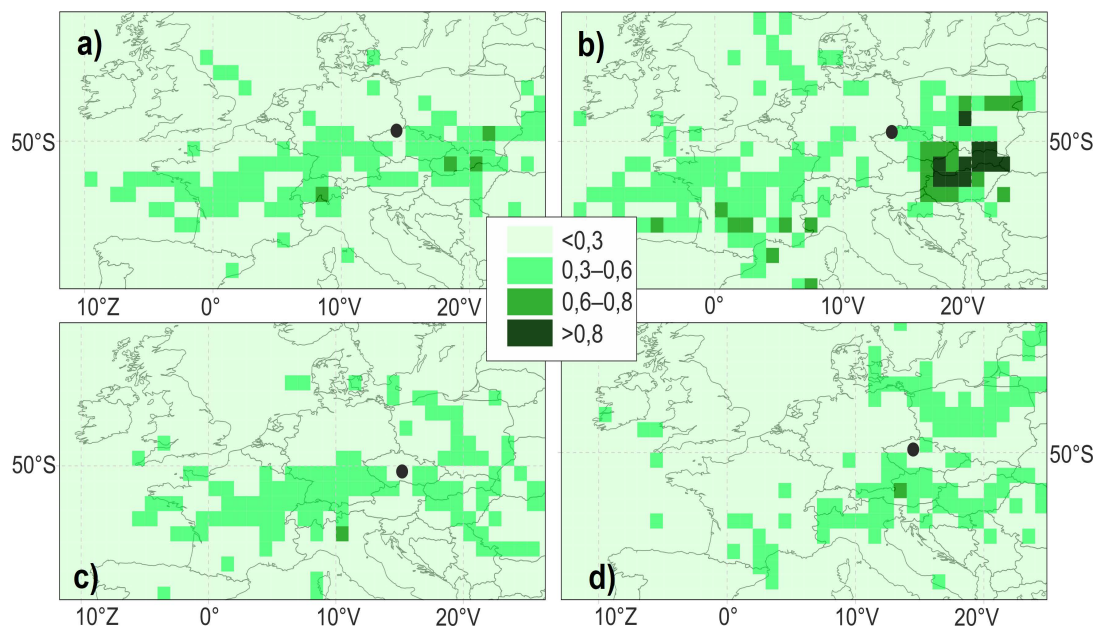
Obrázek 3.34: Závislost koncentrací SO_2 , NO_2 , PM_{10} , proxy H_2SO_4 a hodnot CS na rychlosti a směru větru za podmínek kdy GR převyšuje hodnotu 3. kvartilu na stanici: Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol. Tečkované červené čáry vymezují prostorový sektor v polárním grafu, kdy za daných podmínek převyšuje GR pravděpodobnost 0,5.

chemickými reakcemi, aby efektivněji ovlivňovaly hodnoty GR. Výsledky z NAOK podporují tento předpoklad, jelikož zde byla zaznamenána shoda s vyšším signálem než proxy H_2SO_4 (0,6) a GR. NAOK je jako jediná ze sledovaných stanic umístěna mimo přímé zdroje znečištění.

Vliv dálkového transportu byl vypočítán na základě čtyřdenních zpětných trajektorií (Část 2.3.6.2) ze kterých byla vypočtena funkce potenciálního příspěvku zdroje (Potential Source Contribution Function - PSCF) pro prahovou hodnotu GR 3. kvartilu (individuální pro každou stanici) s použitím váhové funkce stejně jako v Zíková a kol. (2016). PSCF odhaduje pravděpodobnost geografické polohy zdroje a jeho potenciálního příspěvku ovlivňujícího GR. Hodnota blízká 1 znamená nejvyšší pravděpodobnost výskytu zdroje v daném místě.

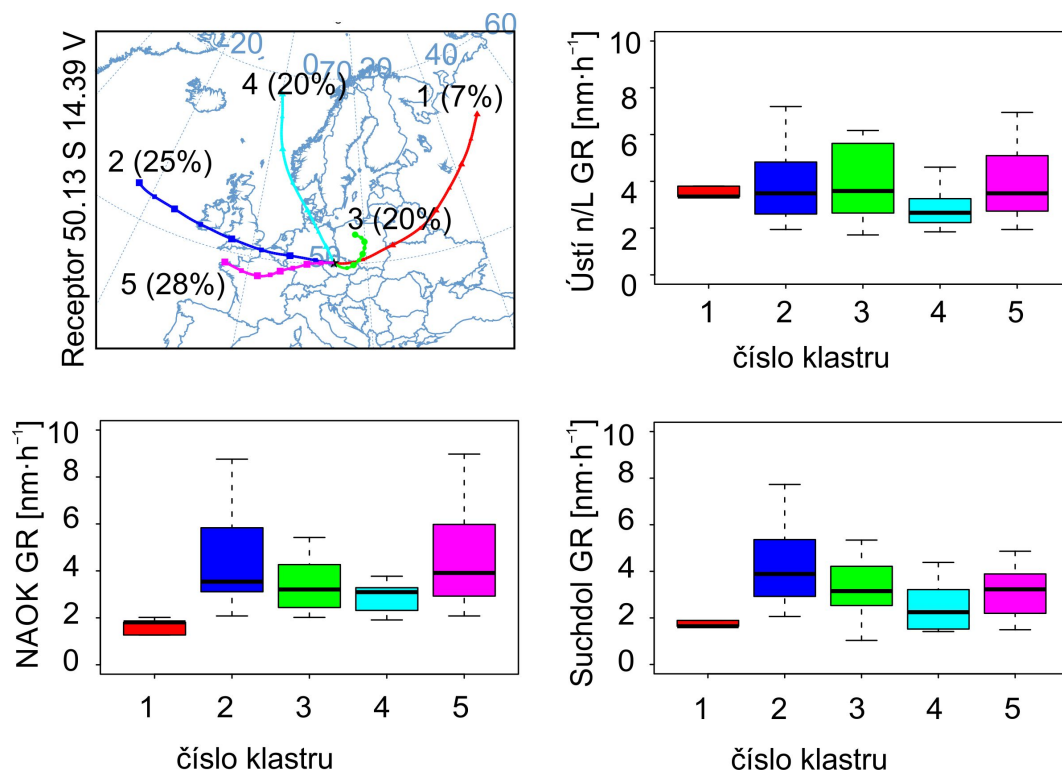
V rámci evropského prostoru lze napříč stanicemi identifikovat podobné regionální zdroje i vliv dálkového transportu. V západní části Evropy ovlivňují GR na stanicích NAOK, Ústí n/L a Lom stejnou měrou (pravděpodobnost 0,3–0,6) zdroje od střední Francie po Německo. Tyto tři stanice jsou ovlivněny také zdroji v Rakousku, Slovensku a Maďarsku. Vyšší pravděpodobnost příspěvku byla pozorována pro stanici Lom. Tento vyšší příspěvek je pravděpodobně ovlivněn krátkou časovou řadou měření. Potenciálním společným zdrojem pro všechny čtyři stanice je severní část Itálie a oblast JV Evropy (pravděpodobnost 0,3–0,6). Poloha potenciálních zdrojů se dále liší dle individuální stanice (např. Lom a Suchdol jsou ovlivněny regionálním a dálkovým transportem z SV Polska). Vyšší přispě-

vek průmyslových oblastí v ČR jako např. česko-polský region Ostrava-Katovice, jež by ovlivňovaly GR, se neprokázal.



Obrázek 3.35: PSCF vypočtená pro prahovou hodnotu 3. kvartilu GR. Černé body zobrazují polohu stanic a) Ústí n/L, b) Lom, c) NAOK a d) Suchdol.

Podrobnější chemické složení aerosolu nebylo možné pro všechny stanice určit, jelikož tato měření nejsou k dispozici. Proto bylo chemické složení aerosolu nahrazeno studií původu vzdušných hmot ovlivňujících receptor (cílovou lokalitu). Jako receptor byla pro shlukovou analýzu (klastrování) vzdušných hmot zvolena stanice Suchdol, reprezentující střed ČR. Vybrána byla pouze jedna lokalita, a to kvůli nízkému rozlišení modelu HYSPLIT, které je nižší než vzdálenost mezi stanicemi. Analýza vzdušných hmot byla omezena pouze na 53 dní, kdy byly na všech stanicích pozorovány NPF události (stanice Lom byla pro nízký počet dní z tohoto porovnání vyřazena). Celkový počet 198 zpětných trajektorií byl rozdělen na 5 klastrů. Klastř číslo 1, 3 a 5 jsou kontinentálního původu, klastry číslo 2 a 4 jsou čerstvé mořské vzduchové hmoty (Obr. 3.36). Na všech stanicích jsou výsledky GR velmi podobné. Nedostatečně reprezentativní jsou výsledky z klastru číslo 1, který obsahoval pouze malý počet případů (9 zpětných trajektorií). Nejvyšší hodnota mediánu GR byla pozorována pro klastř 5 (kontinentální vzdušná hmota) a 2 (čerstvá mořská vzdušná hmota), výjimkou byly výsledky z Ústí n/L, v klastřu 3 (zestárlá kontinentální vzdušná hmota). Ústí n/L se nachází v těžebním regionu a GR tak může být ovlivněno aktivitami spojenými s těžbou. Nejnižší hodnoty mediánů GR byly zaznamenány pro klastř 4 (čerstvá mořská vzdušná hmota). Výsledky neukazují pro sledované stanice na žádnou jasnou spojitost mezi GR a kontinentálními nebo mořskými VH, které mají odlišné chemické složení. Statisticky významný rozdíl mezi mediány byl potvrzen pouze mezi stanicemi NAOK a Suchdol ve VH č. 5. V každém klastřu VH byla porovnána teplota a vlhkost vzduchu měřená na sledovaných stanicích. Výsledky Dunn testu nepotvrdily rozdíly mezi mediány těchto hodnot.



Obrázek 3.36: Statistická klastrová analýza zpětných trajektorií vzdušných hmot ukazující závislost GR na vzdušných hmotách různého původu pro stanice Ústí n/L, NAOK a Suchdol. Receptorem byla zvolena stanice Suchdol, pro nízké rozlišení modelu. Krabicové grafy mají stejné barevné rozlišení jako klastry vzdušných hmot, silně černá vodorovná čára zobrazuje medián, okraje obdélníků ukazují 1. a 3. kvartil, čárkované linie označují minimální a maximální hodnoty.

Závěr

Cílem této práce bylo zkoumat tvorbu a transformaci aerosolových částic v mezní vrstvě atmosféry. Ukazatelem pro transformování aerosolových částic byly události vzniku nových částic označované jako NPF události. V současném stupni poznání jsou události NPF považovány za jeden z klíčových parametrů, které mají vliv na měnící se klima (Bousiotis a kol., 2019; Chu a kol., 2019; Kulmala a kol., 2017), protože narůstající počet částic a změna jejich velikostí má vliv na příchozí sluneční záření.

Podmínky atmosféry vedoucí k NPF událostem byly sledovány na pozadové stanici NAOK v období srpen 2016–prosinec 2018. Formování aerosolových částic bylo zkoumáno s použitím přístroje nCNC, který měří počty klastrů od velikosti 1,17 do 3,41 nm. Toto měření sloužilo jako hlavní zdroj dat pro výzkum podmínek vedoucích ke stabilizaci klastru, který dále pokračuje svým růstem do větších velikostí. Větší částice byly měřeny přístrojem SMPS, který měří částice od 10 do 800 nm. Právě kombinace těchto dvou přístrojů byla důležitá pro identifikaci událostí, kdy částice vznikají a rostou.

Atmosférické podmínky byly hodnoceny s využitím dat z profesionální meteorologické stanice (globální zařízení, teplota vzduchu, atmosférický tlak, relativní vlhkost vzduchu, rychlost a směr větru) a z dat Státní sítě imisního monitoringu ČHMÚ (koncentrace SO_2 , CO , O_3 , NO_x , PM_{10}).

Výška mezní vrstvy atmosféry byla počítána ze surových dat přístroje Ceilometer.

Z celkové analýzy dat vyplynuly následující poznatky:

- Z celkového množství 426 dní, kdy byla dostupná a platná data z měření nCNC a SMPS, bylo klasifikováno 119 dní (27,5 %) s NPF událostmi a 172 dní (40,4 %) s NON událostmi. V porovnání se staršími výsledky z této stanice (Žíková a Ždímal, 2013) je frekvence NPF událostí velmi podobná (31 % v období květen 2008–duben 2010). Výsledky přehledové studie Nieminen a kol. (2018) uvádí pro venkovské stanice v Evropě frekvenci NPF událostí mezi 10 až 40 % (např. stanice Harwell - Velká Británie, 10 %; stanice Cabauw - Holandsko, 27 %; stanice San Pietro Capofiume - Itálie, 32 %).
- Koncentrace klastrů ve velikostech 1,17–3,41 nm byly během NON událostí přibližně $5\times$ nižší oproti NPF událostem.
- V průběhu NON i NPF událostí byl zaznamenán nárůst počtu klastrů v nejvyšší měřené kategorii 2,34–3,41 nm, převyšující koncentrace v kategoriích 1,44–1,76 nm a 1,76–2,34 nm. To naznačuje dostatečnou stabilizaci klastrů této velikosti a možnost růstu procesy kondenzace.
- Kondenzační (CS) a koagulační ztráty (Cc) odrážejí vývoj výšky ML během dne. Nejvyšší hodnoty byly zaznamenány v nočních, brzkých ranních a večerních hodinách, kdy dochází k akumulaci částic v atmosféře. Tyto částice pak slouží jako médium, na kterém kondenzují plynné složky. Po východu slunce s narůstající výškou ML docházelo k poklesu hodnot CS i Cc, což je výsledek naředění atmosféry a rozptylu akumulovaných částic.

Během NON událostí byly hodnoty CS mírně vyšší (mezi 6. a 13. hodinou 1,2× vyšší). To může znamenat, že podmínky pro vznik částic byly jistou měrou potlačeny.

- Denní vývoj rychlosti formování klastrů (FR) kopíroval denní chody počtu zárodečných klastrů. FR byl během NPF průměrně 2× vyšší než při NON událostech. Nárůst hodnot FR v ranních hodinách je spojen s narůstající intenzitou slunečního záření, podporující fotochemické reakce. Chemické reakce (a tím i vznik klastrů) mohly být podpořeny i dálkovým transportem nebo přenosem chemických látek z volné troposféry díky vysoké a poměrně dlouhodobě stabilní ABL.
- Hodnoty meteorologických parametrů se mezi NON a NPF událostmi lišily o jednotky procent. Denní chody byly analogické. Rozdíl mezi NON a NPF událostmi byl výrazný v hodnotách globálního záření, které bylo u NPF událostí průměrně 2,5× vyšší. Výsledky Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu potvrdily statisticky významné rozdíly v mediánech sledovaných meteorologických parametrů během NON a NPF událostí.
- Denní vývoj výšky směšovací vrstvy byl pro NON i NPF události velmi podobný. Během NON událostí byl pozorován efekt zředění atmosféry (nárůst výšky ML) způsobený turbulencí ze zahřátí povrchu po východu slunce. Zředění atmosféry se projevilo poklesem celkového počtu částic od ranních do večerních hodin, který byl vystřídán nárůstem koncentrací při opětovném snížení výšky ML. U NPF událostí byl efekt zředění atmosféry plně překryt narůstajícím počtem částic v důsledku jejich formování fotochemickými reakcemi.
- Koncentrace sledovaných znečišťujících látek v ovzduší byly kromě SO₂ a O₃ vyšší během NON událostí. Koncentrace proxy H₂SO₄ byly téměř 2× vyšší při NPF událostech.
- Analýza rozdílů v klasifikacích NPF událostí z výsledků nCNC a SMPS ukázala, že na formování částic a jejich nepřerušovaný růst mají vliv podmínky atmosféry zejména v čase mezi 0–12 hodinou UTC. Statisticky významné rozdíly mezi hodnotami v časech 0–6 h shoda/neshoda, 6–12 h shoda/neshoda se prokázaly u globálního záření, teploty vzduchu, atmosférického tlaku, relativní vlhkosti vzduchu, koncentrací SO₂, O₃ a hodnot CS. Nepřerušovaný růst částic je tedy pravděpodobně ovlivněn těmito parametry.
- U shodných případů mezi klasifikacemi NPF událostí byly hodnoty OX (indikátor fotochemické aktivity) po východu slunce vyšší v porovnání s neshodnými případy. Pravděpodobně byly během shodných případů chemické reakce v atmosféře intenzivnější.
- Nejčastější statisticky významné rozdíly mezi vlastnostmi vzdušných hmot byly nalezeny mezi třemi klastry VH a to: VH č. 4 (mořská), 1 (čerstvá mořská) a 5 (zestárlá kontinentální). Původ a historie vzdušných hmot neprokázali přímý vliv na koncentrace zárodečných klastrů, koncentrace SO₂, NO_x a výšku ML a ABL. Naopak koncentrace O₃ jsou ovlivněny původem VH.

- Ovlivnění receptorové lokality dálkovým transportem SO_2 se ukázalo pravděpodobné. Zejména ve shodných případech v klasifikacích NPF událostí výška ABL v ranních hodinách výrazně poklesla a SO_2 se mohl přenášet do nižších vrstev atmosféry a navyšovat tak koncentrace SO_2 měřené při zemi. Během shodných případů klasifikací NPF událostí byly nejvyšší koncentrace SO_2 měřeny mezi 5. a 9. hodinou ranní tj. v době nárůstu výšky ML i ABL. Během neshodných případů byla ABL během dne stabilní.
- Rozdíly mezi rychlostí růstu částic na různých pozadových stanicích v ČR ukázaly, že rychlost růstu pro české pozadové stanice je průměrně $4 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$.
- Analýza vlivů lokálního znečištění prokázala vliv dopravy, průmyslu a vytápění na GR. Nebyl prokázán vliv dálkového transportu z průmyslových oblastí Evropy na hodnoty GR.

Z předložených výsledků plyne, že podmínky atmosféry mezi NPF a NON událostmi jsou odlišné, i když denní chody pozorovaných prvků jsou při obou událostech podobné. Rozšíření měření o data čerstvě formovaných klastrů přinesla nejen možnost sledovat chování klastrů pod velikostí $3,41 \text{ nm}$. Přínosem bylo i zjištění rozdílů v klasifikacích na různé druhy událostí, které bylo provedeno jak pro data z přístroje nCNC tak i SMPS. Zjištěné rozdíly mezi klasifikacemi potvrdily, že je potřeba dosažení určitých minimálních hodnot klíčových parametrů (globální záření a koncentrace SO_2), aby byl růst čerstvě formovaných klastrů nepřerušen. Tento proces je samozřejmě výsledkem kombinací působení velkého množství proměnných, které nelze od sebe oddělit.

Seznam použité literatury

- AIRMODUS (2013). *Airmodus A11 nCNC user manual*. Airmodus, version 1. edition.
- AIRMODUS (2018). A11_Scan_inversion. URL <https://github.com/Airmodus/A11{ }Scan/blob/master/A11{ }nCNC{ }SCAN{ }INVERSION{ }v.1.0.1.sce>.
- BAKSHI, S., HE, Z. L. a HARRIS, W. G. (2015). Natural nanoparticles: Implications for environment and human health. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **45**(8), 861–904. ISSN 15476537. doi: 10.1080/10643389.2014.921975.
- BAUER, D. F. (1972). Constructing Confidence Sets Using Rank Statistics. *J. Am. Stat. Assoc.*, **67**(339), 687–690. doi: 10.1080/01621459.1972.10481279. URL <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01621459.1972.10481279>.
- BERG, J., MANN, J. a NIELSEN, M. (2013). *Notes for DTU course 46100: Introduction to micro meteorology for wind energy*. DTU Wind Energy E-0009 (EN). ISBN 978-87-92898-15-5.
- BOUCHER, O., RANDALL, D., ARTAXO, P., BRETHERTON, C., FEINGOLD, G., FORSTER, P., KERMINEN, V.-M., KONDO, Y., LIAO, H., LOHMANN, U., RASCH, P., SATHEESH, S. K., SHERWOOD, S., STEVENS, B. a ZHANG, X. Y. (2013). *Clouds and aerosols*, pages 571–657. Cambridge University Press, Cambridge, UK. doi: 10.1017/CBO9781107415324.016.
- BOUCHER, O. (2015). Atmospheric Aerosols Properties and Climate Impacts. pages 9–25. doi: 10.1007/978-94-017-9649-1.
- BOUSIOTIS, D., OSTO, M. D., BEDDOWS, D. C. S., POPE, F. D., HARRISON, R. M. a HARRISON, C. R. M. (2019). Analysis of new particle formation (NPF) events at nearby rural, urban background and urban roadside sites. pages 5679–5694.
- BRANIŠ, M. (2009). *Atmosféra a klima: Aktuální otázky ochrany ovzduší*. Nakladatelství Karolinum, Praha, první vydání edition. ISBN 978-80-246-1598-1.
- BURKART, J., STEINER, G., REISCHL, G., MOSHAMMER, H., NEUBERGER, M. a HITZENBERGER, R. (2010). Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions. *J. Aerosol Sci.*, **41**(10), 953–962. ISSN 00218502. doi: 10.1016/j.jaerosci.2010.07.007. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.07.007>.
- CARSLAW, D. C. a ROPKINS, K. (2012). openair – An R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Softw.*, **27–28**(0), 52–61. ISSN 1364-8152. doi: 10.1016/j.envsoft.2011.09.008.

- CENTRE FOR ATMOSPHERIC SCIENCE (2020). Condensation Particle Counters (CPC). URL <http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/cpc/Schematic{ }CPC/index.html>.
- ČHMÚ (2019). *Znečištění ovzduší v České republice v roce 2018*. Český hydrometeorologický ústav, Praha. ISBN 978-80-87577-95-0.
- CHU, B., MATTI KERMINEN, V., BIANCHI, F., YAN, C., PETÄJÄ, T. a KULMALA, M. (2019). Atmospheric new particle formation in China. *Atmos. Chem. Phys.*, **19**(1), 115–138. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-19-115-2019.
- CLEVELAND, W. S., GROSSE, E. a SHYU, W. (1992). Local regression models. In CHAMBERS, J. a HASTIE, T., editors, *Stat. Model. S*, chapter 8, pages 309–376. Chapman & Hall, New York.
- COLLAUD COEN, M., PRAZ, C., HAEFELE, A., RUFFIEUX, D., KAUFMANN, P. a CALPINI, B. (2014). Determination and climatology of the planetary boundary layer height above the Swiss plateau by in situ and remote sensing measurements as well as by the COSMO-2 model. *Atmos. Chem. Phys.*, **14** (23), 13205–13221. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-14-13205-2014.
- ČSU (2020). Počet obyvatel v obcích - k 1.1.2020. URL <https://www.czso.cz/csu/czso/pocet-obyvatel-v-obcich-k-112019>.
- CURTIUS, J. (2009). Nucleation of atmospheric particles. *EPJ Web Conf.*, **1**, 199–209. ISSN 2100014X. doi: 10.1140/epjconf/e2009-00921-0.
- DADA, L., PAASONEN, P., NIEMINEN, T., BUENROSTRO MAZON, S., KONTKANEN, J., PERÄKYLÄ, O., LEHTIPALO, K., HUSSEIN, T., PETÄJÄ, T., KERMINEN, V. M., BÄCK, J. a KULMALA, M. (2017). Long-term analysis of clear-sky new particle formation events and nonevents in Hyytiälä. *Atmos. Chem. Phys.*, **17**(10), 6227–6241. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-17-6227-2017.
- DADA, L., CHELLAPERMA, R., BUENROSTRO MAZON, S., PAASONEN, P., LAMPILAHTI, J., E MANNINEN, H., JUNNINEN, H., PETÄJÄ, T., KERMINEN, V. M. a KULMALA, M. (2018). Refined classification and characterization of atmospheric new-particle formation events using air ions. *Atmos. Chem. Phys.*, **18**(24), 17883–17893. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-18-17883-2018.
- DAL MASO, M., KULMALA, M., RIIPINEN, I., WAGNER, R., HUSSEIN, T., AALTO, P. P. a LEHTINEN, K. E. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: Eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environ. Res.*, **10**(5), 323–336. ISSN 12396095.
- DAL MASO, M., SOGACHEVA, L., AALTO, P. P., RIIPINEN, I., KOMPPULA, M., TUNVED, P., KORHONEN, L., SUUR-USKI, V., HIRSIKKO, A., KURTÉN, T., KERMINEN, V. M., LIHAVAINEN, H., VIISANEN, Y., HANSSON, H. C. a KULMALA, M. (2007). Aerosol size distribution measurements at four Nordic field stations: Identification, analysis and trajectory analysis of new particle

- formation bursts. *Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol.*, **59**(3), 350–361. ISSN 02806509. doi: 10.1111/j.1600-0889.2007.00267.x.
- DALL’OSTO, M., BEDDOWS, D. C., ASMI, A., POULAIN, L., HAO, L., FRENEY, E., ALLAN, J. D., CANAGARATNA, M., CRIPPA, M., BIANCHI, F., DE LEEUW, G., ERIKSSON, A., SWIETLICKI, E., HANSSON, H. C., HENZING, J. S., GRANIER, C., ZEMANKOVA, K., LAJ, P., ONASCH, T., PREVOT, A., PUTAUD, J. P., SELLEGRI, K., VIDAL, M., VIRTANEN, A., SIMO, R., WORSNOP, D., O’DOWD, C., KULMALA, M. a HARRISON, R. M. (2018). Novel insights on new particle formation derived from a pan-european observing system. *Sci. Rep.*, **8**(1), 1–11. ISSN 20452322. doi: 10.1038/s41598-017-17343-9.
- DANG, R., YANG, Y., HU, X. M., WANG, Z. a ZHANG, S. (2019). A review of techniques for diagnosing the atmospheric boundary layer height (ABLH) using aerosol lidar data. *Remote Sens.*, **11**(13). ISSN 20724292. doi: 10.3390/rs11131590.
- DINNO, A. (2015). Nonparametric pairwise multiple comparisons in independent groups using Dunn’s test. *Stata J.*, **15**(1), 292–300. ISSN 15368734. doi: 10.1177/1536867x1501500117.
- DONG, C., MATSUI, H., SPAK, S., KALAFUT-PETTIBONE, A. a STANIER, C. (2019). Impacts of new particle formation on short-term meteorology and air quality as determined by the NPF-explicit WRF-chem in the midwestern United States. *Aerosol Air Qual. Res.*, **19**(2), 204–220. ISSN 20711409. doi: 10.4209/aaqr.2018.05.0163.
- DRAXLER, R.R., ROLPH, G. (2013). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) [WWW Document]. *NOAA Air Resour. Lab. Coll. Park. MD*, (NOAA Air Resour. Lab. Coll. Park. MD.). URL <http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>.
- DUNN, O. J. (1961). Multiple Comparisons Among Means. *J. Am. Stat. Assoc.*, **56**(293), 52. ISSN 01621459. doi: 10.2307/2282330.
- EIS GROUP (2015). Scilab. URL <https://www.scilab.org/>.
- FINLAYSON-PITTS, B. a PITTS, J. J. (1999). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*. Academic Press, 1st edition. ISBN 9780122570605.
- FLEMING, Z. L., MONKS, P. S. a MANNING, A. J. (2012). Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmos. Res.*, **104-105**, 1–39. ISSN 01698095. doi: 10.1016/j.atmosres.2011.09.009. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.09.009>.
- FUCHS, N. a SUTUGIN, A. (1971). *Topics in Current Aerosol Research (Part 2), High dispersed aerosols*. PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD, New York, pard 2 edition. ISBN 978-0-08-016809-8.

- GROSS, J., HAMED, A., SONNTAG, A., SPINDLER, G., ELINA MANNINEN, H., NIEMINEN, T., KULMALA, M., HÖRRAK, U., PLASS-DÜLMER, C., WIEDENSOHLER, A. a BIRMILI, W. (2018). Atmospheric new particle formation at the research station Melpitz, Germany: Connection with gaseous precursors and meteorological parameters. *Atmos. Chem. Phys.*, **18**(3), 1835–1861. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-18-1835-2018.
- HAMED, A., JOUTSENSAARI, J., MIKKONEN, S., SOGACHEVA, L., DAL MASO, M., KULMALA, M., CAVALLI, F., FUZZI, S., FACCHINI, M. C., DECESARI, S., MIRCEA, M., LEHTINEN, K. E. a LAAKSONEN, A. (2007). Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**(2), 355–376. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-7-355-2007.
- HINDS, W. (1999). *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*. Wiley, New York. ISBN 9780471194101.
- HOLLANDER, M., WOLFE, D. A. a CHICKEN., E. (2013). *Nonparametric statistical methods*, volume 751. John Wiley & Sons. ISBN 9781118553299.
- HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, A., ZÍKOVÁ, N., ŽDÍMAL, V., KOMÍNKOVÁ, K. a HOLOUBEK, I. (2018). Response of aerosol concentrations to the daily Atmospheric Boundary Layer variability at the National Atmospheric Observatory Košetice. In POKORNÁ, P., editor, *Sborník XIX . výroční Konf. České aerosolové společnosti*, number October, pages 18–19, Praha, 2018. ISBN 9788027047802. URL http://cas.icpf.cas.cz/download/Sbornik{}_VKCAS{}_2018.pdf.
- HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, A., ZÍKOVÁ, N. a ŽDÍMAL, V. (2019). NEW PARTICLE FORMATION MEASUREMENT DOWN TO 1.2 NM AT NAOK. In RŮŽIČKOVÁ, P., editor, *Ovzduší 2019. Progr. a sborník Konf. Brno Masaryk. univerzita*.
- HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, A., ZÍKOVÁ, N., ŽDÍMAL, V., PLACHÁ, H. a BITTER, M. (2020). Atmospheric aerosol growth rates at different background station types. *Environ. Sci. Pollut. Res.* ISSN 16147499. doi: 10.1007/s11356-020-11424-5.
- INTRA, P. a TIPPAYAWONG, N. (2007). An overview of aerosol particle sensors for size distribution measurement. *Maejo Int. J. Sci. Technol.*, (01(02)), 120–136.
- JEONG, C. H., EVANS, G. J., MCGUIRE, M. L., Y.-W. CHANG, R., ABBATT, J. P., ZEROMSKIENE, K., MOZURKEWICH, M., LI, S. M. a LEAITCH, W. R. (2010). Particle formation and growth at five rural and urban sites. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**(16), 7979–7995. ISSN 16807316. doi: 10.5194/acp-10-7979-2010.
- KERMINEN, V.-M., CHEN, X., VAKKARI, V., PETÄJÄ, T. a KULMALA, M. (2018). Atmospheric new particle formation and growth : review of field observations. *Environ. Res. Lett.*, **13**(10), 103003. doi: 10.1088/1748-9326/aadf3c.

- KUANG, C., CHEN, M., ZHAO, J., SMITH, J., MCMURRY, P. H. a WANG, J. (2012). Size and time-resolved growth rate measurements of 1 to 5 nm freshly formed atmospheric nuclei. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**(7), 3573–3589. ISSN 16807316. doi: 10.5194/acp-12-3573-2012.
- KULKARNI, P., BARON, P. A. a WILLEKE, K., editors (2011). *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. Wiley, 3rd edition. ISBN 978-1-118-00167-7.
- KULMALA, M., PETÄJÄ, T., MÖNKKÖNEN, P., KOPONEN, I. K., DAL MASO, M., AALTO, P. P., LEHTINEN, K. E. J. a KERMINEN, V.-M. (2004a). On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **4**(5), 6943–6966. doi: 10.5194/acpd-4-6943-2004.
- KULMALA, M., VEHKAMAKI, H., PETÄJÄ, T., DAL MASO, M., LAURI, A., KERMINEN, V. M., BIRMILI, W. a MCMURRY, P. H. (2004b). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.*, **35**(2), 143–176. ISSN 0021-8502. doi: 10.1016/j.jaerosci.2003.10.003.
- KULMALA, M., KERMINEN, V.-M., PETÄJÄ, T., DING, A. J. a WANG, L. (2017). Atmospheric gas-to-particle conversion : why NPF events are observed in megacities ? *Faraday Discuss.*, **200**, 271–288. doi: 10.1039/c6fd00257a.
- KULMALA, M., PETÄJÄ, T., NIEMINEN, T., SIPILÄ, M., MANNINEN, H. E., LEHTIPALO, K., DAL MASO, M., AALTO, P. P., JUNNINEN, H., PAASONEN, P., RIIPINEN, I., LEHTINEN, K. E., LAAKSONEN, A. a KERMINEN, V. M. (2012). Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles. *Nat. Protoc.*, **7**(9), 1651–1667. ISSN 17542189. doi: 10.1038/nprot.2012.091.
- KULMALA, M., KONTKANEN, J., JUNNINEN, H., LEHTIPALO, K., MANNINEN, H. E., NIEMINEN, T., PETÄJÄ, T., SIPILÄ, M., SCHOBESBERGER, S., RANTALA, P., FRANCHIN, A., JOKINEN, T., JÄRVINEN, E., ÄIJÄLÄ, M., KANGASLUOMA, J., HAKALA, J., AALTO, P. P., PAASONEN, P., MIKKILÄ, J., VANHANEN, J., AALTO, J., HAKOLA, H., MAKKONEN, U., RUUSKANEN, T., MAULDIN, R. L., DUPLISSY, J., VEHKAMÄKI, H., BÄCK, J., KORTE-LAINEN, A., RIIPINEN, I., KURTÉN, T., JOHNSTON, M. V., SMITH, J. N., EHN, M., MENTEL, T. F., LEHTINEN, K. E., LAAKSONEN, A., KERMINEN, V. M. a WORSNOP, D. R. (2013). Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science (80-.)*, **339**(6122), 943–946. ISSN 10959203. doi: 10.1126/science.1227385.
- KUPC, A., WILLIAMSON, C., WAGNER, N. L., RICHARDSON, M. a BROCK, C. A. (2018). Modification, calibration, and performance of the Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer for particle size distribution and volatility measurements during the Atmospheric Tomography Mission (ATom) airborne campaign. *Atmos. Meas. Tech.*, **11**(1), 369–383. ISSN 18678548. doi: 10.5194/amt-11-369-2018.

- LAMPILAHTI, J., LEINO, K., MANNINEN, A., POUTANEN, P., FRANCK, A., PELTOLA, M., HIETALA, P., BECK, L., DADA, L., ZHOU, Y., EKBLOM, M., VAKKARI, V., ZILITINKEVICH, S., KERMINEN, V.-M., KULMALA, M., CHEMISTRY, A. a BENEFICIATION, C. R. (2020). Aerosol particle formation in the upper residual layer. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, pages 1–24.
- LEIBNIZ INSTITUTE FOR TROPOSPHERIC RESEARCH (2012). User manual TROPOS-SMPS Leibniz. pages 1–37. URL <http://www.wmo-gaw-wcc-aerosol-physics.org/files/smpos-tropos.pdf>.
- LEIBNIZ INSTITUTE FOR TROPOSPHERIC RESEARCH (2014). TROPinv. URL <http://wiki.tropos.de/index.php/TROPinv>.
- LING, Y., WANG, Y., DUAN, J., XIE, X., LIU, Y., PENG, Y., QIAO, L., CHENG, T., LOU, S., WANG, H., LI, X. a XING, X. (2019). Long-term aerosol size distributions and the potential role of volatile organic compounds (VOCs) in new particle formation events in Shanghai. *Atmos. Environ.*, **202** (January), 345–356. ISSN 18732844. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.01.018. URL <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.018>.
- LOTTERANER, C. a PIRINGER, M. (2016). Mixing-Height Time Series from Operational Ceilometer Aerosol-Layer Heights. *Boundary-Layer Meteorol.*, **161** (2), 265–287. ISSN 15731472. doi: 10.1007/s10546-016-0169-2.
- MBENGUE, S., FUSEK, M., SCHWARZ, J., VODIČKA, P., ŠMEJKALOVÁ, A. H. a HOLOUBEK, I. (2018). Four years of highly time resolved measurements of elemental and organic carbon at a rural background site in Central Europe. *Atmos. Environ.*, **182**(August 2017), 335–346. ISSN 18732844. doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.03.056.
- MBENGUE, S., SERFOZO, N., SCHWARZ, J., ZÍKOVÁ, N., HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, A. a HOLOUBEK, I. (2020). Characterization of Equivalent Black Carbon at a regional background site in Central Europe: Variability and source apportionment. *Environ. Pollut.*, **260**. ISSN 18736424. doi: 10.1016/j.envpol.2019.113771.
- MIRME, S. a MIRME, A. (2013). The mathematical principles and design of the NAIS - A spectrometer for the measurement of cluster ion and nanometer aerosol size distributions. *Atmos. Meas. Tech.*, **6**(4), 1061–1071. ISSN 18671381. doi: 10.5194/amt-6-1061-2013.
- MONTERO-MONTOYA, R., LÓPEZ-VARGAS, R. a ARELLANO-AGUILAR, O. (2018). Volatile organic compounds in air: Sources, distribution, exposure and associated illnesses in children. *Ann. Glob. Heal.*, **84**(2), 225–238. ISSN 22149996. doi: 10.29024/aogh.910.
- MUNKEL, C. a ROININEN, R. (2010). Investigation of Boundary Layer structures with ceilometer. *AMS Annu. Meet.*, pages 3–7. URL <http://www.vaisala.com>.
- NATIONAL INSTRUMENTS (2020). Software LabView. URL <https://www.ni.com/cs-cz/shop/labview.html>.

- NIEMINEN, T., KERMINEN, V.-M., PETÄJÄ, T., AALTO, P. P., ARSHINOV, M., ASMI, E., BALTENSPERGER, U., BEDDOWS, D. C. S., BEUKES, J. P., COLLINS, D., DING, A., HARRISON, R. M., HENZING, B., HOODA, R., HU, M., HÖRRAK, U., KIVEKÄS, N., KOMSAARE, K., KREJCI, R., KRISTENSSON, A., LAAKSO, L., LAAKSONEN, A., LEITCH, W. R., LIHAVAINEN, H., MIHALOPOULOS, N., NÉMETH, Z., NIE, W., O'DOWD, C., SALMA, I., SELLEGRI, K., SVENNINGSSON, B., SWIETLICKI, E., TUNVED, P., ULEVICIUS, V., VAKKARI, V., VANA, M., WIEDENSOHLER, A., WU, Z., VIRTANEN, A. a KULMALA, M. (2018). Global analysis of continental boundary layer new particle formation based on long-term measurements. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, (March), 1–34. ISSN 1680-7375. doi: 10.5194/acp-2018-304.
- NILU (2006). EBAS. URL <http://ebas.nilu.no/>.
- O'DOWD, C. D., HÄMERI, K., MÄKELÄ, J., VÄKEVA, M., AALTO, P., DE LEEUW, G., KUNZ, G. J., BECKER, E., HANSSON, H. C., ALLEN, A. G., HARRISON, R. M., BERRESHEIM, H., KLEEFELD, C., GEEVER, M., JENNINGS, S. G. a KULMALA, M. (2002). Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **107**(19). ISSN 01480227. doi: 10.1029/2000JD000206.
- PETÄJÄ, T., MAULDIN, R. L., KOSCIUCH, E., MCGRATH, J., NIEMINEN, T., PAASONEN, P., BOY, M., ADAMOV, A., KOTIAHO, T. a KULMALA, M. (2009). Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**(19), 7435–7448. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-9-7435-2009.
- PFEIFER, S., BIRMILI, W., SCHLADITZ, A., MÜLLER, T., NOWAK, A. a WIEDENSOHLER, A. (2014). A fast and easy-to-implement inversion algorithm for mobility particle size spectrometers considering particle number size distribution information outside of the detection range. *Atmos. Meas. Tech.*, **7**(1), 95–105. ISSN 18671381. doi: 10.5194/amt-7-95-2014.
- PIERCE, J. (2011). Particulars of particle formation. *Nat. Geosci.*, **4**(10), 665–666. ISSN 1752-0908. doi: 10.1038/ngeo1267. URL <https://doi.org/10.1038/ngeo1267>.
- PIKRIDAS, M., SCIARE, J., FREUTEL, F., CRUMEYROLLE, S., VON DER WEIDEN-REINMÜLLER, S. L., BORBON, A., SCHWARZENBOECK, A., MERKEL, M., CRIPPA, M., KOSTENIDOU, E., PSICHOUDAKI, M., HILDEBRANDT, L., ENGELHART, G. J., PETÄJÄ, T., PRÉVÔT, A. S., DREWNICK, F., BALTENSPERGER, U., WIEDENSOHLER, A., KULMALA, M., BEEKMANN, M. a PANDIS, S. N. (2015). In situ formation and spatial variability of particle number concentration in a European megacity. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**(17), 10219–10237. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-15-10219-2015.
- PÖSCHL, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **44**(46), 7520–7540. ISSN 14337851. doi: 10.1002/anie.200501122.

- PUSHPAWELA, B., JAYARATNE, R. a MORAWSKA, L. (2018). Temporal distribution and other characteristics of new particle formation events in an urban environment. *Environ. Pollut.*, **233**, 552–560. ISSN 18736424. doi: 10.1016/j.envpol.2017.10.102. URL <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.102>.
- ROSE, C., SELLEGRI, K., FRENEY, E., DUPUY, R., COLOMB, A., PICHON, J. M., RIBEIRO, M., BOURIANNE, T., BURNET, F. a SCHWARZENBOECK, A. (2015). Airborne measurements of new particle formation in the free troposphere above the Mediterranean Sea during the HYMEX campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**(17), 10203–10218. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-15-10203-2015.
- RSD (2020). Celostátní sčítání dopravy 2016. URL <http://scitani2016.rsd.cz/pages/informations/default.aspx>.
- SEINFELD, J. H. a PANDIS, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley, 3rd edition. ISBN 978-1-118-94740-1.
- ŠKRABALOVÁ, L., ZÍKOVÁ, N. a ŽDÍMAL, V. (2015). Shrinkage of newly formed particles in an urban environment. *Aerosol Air Qual. Res.*, **15**(4), 1313–1324. ISSN 20711409. doi: 10.4209/aaqr.2015.01.0015.
- SOBÍŠEK, B., MUNZAR, J. a KRŠKA, K. (1993). *Meteorologický slovník, výkladový a terminologický*. Academia : Ministerstvo životního prostředí ČR, Praha. ISBN 80-85368-45-5.
- STEIGER, A. K., ZHAO, Y. a PLUTH, M. D. (2018). Emerging Roles of Carbonyl Sulfide in Chemical Biology: Sulfide Transporter or Gasotransmitter? *Antioxidants Redox Signal.*, **28**(16), 1516–1532. ISSN 15577716. doi: 10.1089/ars.2017.7119.
- STULL, R. (2003). *An introduction to boundary layer meteorology*. Springer Netherlands. ISBN 978-90-277-2768-8. doi: 10.1007/978-94-009-3027-8.
- STULL, R. (2016). *Practical Meteorology: An Algebra-based Survey of Atmospheric Science*. AVP International, University of British Columbia,. ISBN 9780888651761.
- TOMASI, C., FUZZI, S. a KOKHANOVSKY, A., editors (2017). *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*. Wiley. ISBN 978-3-527-33645-6.
- TUOVINEN, S., KONTKANEN, J., JIANG, J. a KULMALA, M. (2020). Investigating the effectiveness of condensation sink based on heterogeneous nucleation theory. *J. Aerosol Sci.*, **149**(February), 105613. ISSN 18791964. doi: 10.1016/j.jaerosci.2020.105613. URL <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105613>.
- VAISALA (2010). User's Guide Vaisala Ceilometer CL51. page 142. URL <http://www.vaisala.com>.

- VÁŇA, M., HOLUBOVÁ ŠMEJKALOVÁ, A., SVOBODOVÁ, J. a MACHÁLEK, P. (2020). Long-term trends of air pollution at national atmospheric observatory Košetice (ACTRIS, EMEP, GAW). *Atmosphere (Basel)*, **11**(5). ISSN 20734433. doi: 10.3390/atmos11050537.
- WANG, Y. Q., ZHANG, X. Y. a DRAXLER, R. R. (2009). TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. *Environ. Model. Softw.*, **24**(8), 938–939. ISSN 13648152. doi: 10.1016/j.envsoft.2009.01.004. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.01.004>.
- WATSON, J. G., CHOW, J. C., CHEN, L. a WANG, X. (2010). Measurement System Evaluation for Fugitive Dust Emissions Detection and Quantification. *Prep. South Coast Air Qual. Manag. Dist. Diam. Bar, CA*. URL <https://www.dri.edu/images/stories/editors/eafeditor/Watsonetal2010SCAQMDFugDustReport.pdf>.
- WEHNER, B., SIEBERT, H., STRATMANN, F., TUCH, T., WIEDENSOHLER, A., PETÄJÄ, T., DAL MASO, M. a KULMALA, M. (2007). Horizontal homogeneity and vertical extent of new particle formation events. *Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol.*, **59**(3), 362–371. ISSN 02806509. doi: 10.1111/j.1600-0889.2007.00260.x.
- WIEDENSOHLER, A., BIRMILI, W., NOWAK, A., SONNTAG, A., WEINHOLD, K., MERKEL, M., WEHNER, B., TUCH, T., PFEIFER, S., FIEBIG, M., FJÄRAA, A. M., ASMI, E., SELLEGRI, K., DEPUY, R., VENZAC, H., VILLANI, P., LAJ, P., AALTO, P., OGREN, J. A., SWIETLICKI, E., WILLIAMS, P., ROLDIN, P., QUINCEY, P., HÜGLIN, C., FIERZ-SCHMIDHAUSER, R., GYSEL, M., WEINGARTNER, E., RICCOBONO, F., SANTOS, S., GRÜNING, C., FALON, K., BEDDOWS, D., HARRISON, R., MONAHAN, C., JENNINGS, S. G., O'DOWD, C. D., MARINONI, A., HORN, H. G., KECK, L., JIANG, J., SCHECKMAN, J., MCMURRY, P. H., DENG, Z., ZHAO, C. S., MOERMAN, M., HENZING, B., DE LEEUW, G., LÖSCHAU, G. a BASTIAN, S. (2012). Mobility particle size spectrometers: Harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech.*, **5**(3), 657–685. ISSN 18671381. doi: 10.5194/amt-5-657-2012.
- WILLIS, M. D., BURKART, J., THOMAS, J. L., KÖLLNER, F., SCHNEIDER, J., BOZEM, H., HOOR, P. M., ALIABADI, A. A., SCHULZ, H., HERBER, A. B., LEITCH, W. R. a ABBATT, J. P. (2016). Growth of nucleation mode particles in the summertime Arctic: A case study. *Atmos. Chem. Phys.*, **16**(12), 7663–7679. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-16-7663-2016.
- WITZSCHE, R. (2011). Unlimited Fresh Water. URL <https://www.ice-age-ahead-iaa.ca/scrp{ }wf/lepj016.htm>.
- WMO (2016). *WMO/GAW Aerosol Measurement Procedures, Guidelines and Recommendations 2 nd Edition 2016*. Number 227. ISBN 9789263111777.

- XU, W. Y., ZHAO, C. S., RAN, L., LIN, W. L., YAN, P. a XU, X. B. (2014). SO₂ noontime-peak phenomenon in the North China Plain. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**(15), 7757–7768. ISSN 16807324. doi: 10.5194/acp-14-7757-2014.
- YUE, D., HU, M., WU, Z., WANG, Z., GUO, S., WEHNER, B., NOWAK, A., ACHTERT, P., WIEDENSOHLER, A., JUNG, J., KIM, Y. J. a LIU, S. (2009). Characteristics of aerosol size distributions and new particle formation in the summer in Beijing. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **114**(14), 1–13. ISSN 01480227. doi: 10.1029/2008JD010894.
- ZÁKON O OVZDUŠÍ Č. 201/2012 (2012). Zákon o ovzduší č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší. *Sbírka zákonů. 13. června 2012*. ISSN 1211-1244.
- ZHANG, J., CHEN, Z., LU, Y., GUI, H., LIU, J., WANG, J., YU, T. a CHENG, Y. (2016). Observations of new particle formation, subsequent growth and shrinkage during summertime in Beijing. *Aerosol Air Qual. Res.*, **16**(7), 1591–1602. ISSN 20711409. doi: 10.4209/aaqr.2015.07.0480.
- ZHANG, R., KHALIZOV, A., WANG, L., HU, M. a XU, W. (2012). Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere. *Chem. Rev.*, **112**, 1957–2011.
- ZIEMBA, L. D., THORNHILL, K. L., FERRARE, R., BARRICK, J., BEYERSDORF, A. J., CHEN, G., CRUMEYROLLE, S. N., HAIR, J., HOSTETLER, C., HUDGINS, C., OBLAND, M., ROGERS, R., SCARINO, A. J., WINSTEAD, E. L. a ANDERSON, B. E. (2013). Airborne observations of aerosol extinction by in situ and remote-sensing techniques: Evaluation of particle hygroscopicity. *Geophys. Res. Lett.*, **40**(2), 417–422. ISSN 00948276. doi: 10.1029/2012GL054428.
- ZÍKOVÁ, N. a ŽDÍMAL, V. (2013). Long-term measurement of aerosol number size distributions at rural background station Košetice. *Aerosol Air Qual. Res.*, **13**(5), 1464–1474. ISSN 16808584. doi: 10.4209/aaqr.2013.02.0056.
- ZÍKOVÁ, N., WANG, Y., YANG, F., LI, X., TIAN, M. a HOPKE, P. K. (2016). On the source contribution to Beijing PM_{2.5} concentrations. *Atmos. Environ.*, **134**, 84–95. ISSN 18732844. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.03.047.

Seznam obrázků

Obr. 1.1	Idealizované schéma velikostní distribuce atmosférického aerosolu. Barevné linie znázorňují distribuci aerosolu napříč velikostním spektrem od 1 do 10 000 nm vztažené k počtu, ploše a hmotnosti částic. Modré šipky uvádí dominantní proces odstranění částic dané velikostní kategorie z atmosféry. Přepřacováno z: Bakshi a kol. (2015); Seinfeld a Pandis (2006); Watson a kol. (2010).	6
Obr. 1.2	Schéma formování nových částic. Přepřacováno z: Pierce (2011); Witzsche (2011).	11
Obr. 1.3	Denní cyklus vývoje jednotlivých vrstev a výšky mezní vrstvy atmosféry. Přepřacováno z: Collaud Coen a kol. (2014).	13
Obr. 2.1	Lokalizace Národní atmosférické observatoře Košetice v národním, krajském a lokálním měřítku.	15
Obr. 2.2	Podíl jednotlivých zdrojů (sektorů Nomenclature for Reporting - NFR) na emisích SO ₂ , NO _x a TSP v roce 2016 na NAOK. Významy kódů jsou uvedeny v Příloze v Tab. A.1.	16
Obr. 2.3	Průměrný denní a roční chod vybraných meteorologických prvků v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, ML - výška směšovací vrstvy.	16
Obr. 2.4	Větrná růžice v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK.	17
Obr. 2.5	Denní a roční chody koncentrací vybraných znečišťujících látek v ovzduší v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. PM ₁₀ - částice o velikosti do 10 μm, PM _{2,5} - částice o velikosti do 2,5 μm, OC - organický uhlík, SO ₂ - oxid siřičitý, NO ₂ - oxid dusičitý a O ₃ - přízemní ozon.	17
Obr. 2.6	Schéma jednotlivých částí přístroje nCNC, šipky znázorňují postup vzorku přístrojem. Převzato z: Airmodus (2013).	18
Obr. 2.7	Schéma kondenzačního růstu částic v jednotlivých částech nCNC, část 1 znázorňuje zvětšení částic kondenzovanými parami DEG, část 2 ukazuje další zvětšení částic parami n-Butanolu. Převzato z: Airmodus (2013).	19
Obr. 2.8	Schéma průchodu vzorku jednotlivými částmi CPC. Přepřacováno z: Centre for Atmospheric Science (2020).	20
Obr. 2.9	Schéma jednotlivých částí SMPS vyrobené IfT TROPOS, detailní zobrazení DMA (vpravo) zobrazuje trajektorie částic s různou elektrickou mobilitou. Modré šipky znázorňují postup vzorku přístrojem. Převzato z: Leibniz Institute for Tropospheric Research (2012).	21
Obr. 2.10	Princip měření Ceilometrem využívající technologii Lidar. Přepřacováno z: Munkel a Roininen (2010).	22

Obr. 2.11	Časové pokrytí dat využitých v této studii v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. SMPS - skenovací třídič pohyblivosti částic, nCNC - kondenzační čítač nanojader, SO ₂ - oxid siřičitý, CO - oxid uhelnatý, O ₃ - přízemní ozon, NO _x - oxidy dusíku, PM ₁₀ - částice o velikosti do 10 μm, PM _{2,5} - částice o velikosti do 2,5 μm, OC - organický uhlík, ML - výška směšovací vrstvy, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, P - tlak vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, WS - rychlost větru.	23
Obr. 2.12	Ukázka chybného měření a jeho grafického znázornění po inverzi. Obrázek a) ukazuje počet klastrů v jednotlivých velikostních kategoriích, obrázek b) znázorňuje normalizované denní spektrum koncentrace klastrů. Měření z toho dne (20. 6. 2017) bylo z dalšího zpracování vyřazeno.	25
Obr. 2.13	Ukázka typických výsledků denní variability klastrů měřených přístrojem nCNC, jež jsou klasifikovány jako a) události vzniku nových částic NPF - 1 , b) události vzniku nových částic NPF - 2, c) události bez vzniku částic NON a d) nedefinované události UND.	26
Obr. 2.14	Zjednodušené rozhodovací schéma pro určování dní s NPF, NON a nedefinovanými událostmi.	28
Obr. 2.15	Ukázka vygenerovaného denního spektra intenzit rozptylu světelného paprsku z Ceilometru CL51 s indikací výšky ML a ABL. Převzato z: Lotteraner a Piringer (2016).	32
Obr. 3.1	Denní vývoj výšky ABL, ML a celkového počtu aerosolových částic pro a) celý měřený soubor dat, b) při NON událostech a c) NPF událostech. Linie zobrazují medián hodnot, barevné plochy znázorňují kvartilové rozpětí - 1. až 3. kvartil.	33
Obr. 3.2	Normalizovaný denní vývoj výšky ABL, ML a celkového počtu aerosolových částic při a) NON událostech a b) NPF událostech. Šedý pruh zvýrazňuje čas maxima výšky ML.	34
Obr. 3.3	Denní vývoj výšky ABL, ML a rychlosti formování klastrů při a) NON a b) NPF událostech.	35
Obr. 3.4	Denní spektrum PNSD 1,17–800,00 nm při a) NON a b) NPF událostech.	36
Obr. 3.5	Denní vývoj výšky ABL, ML a hodnot kondenzačních a koagulačních ztrát při a) NON a b) NPF událostech.	37
Obr. 3.6	Denní vývoj výšky ABL, ML a rychlosti formování klastrů při a) NON a b) NPF událostech.	38
Obr. 3.7	Korelační matice koncentrací znečišťujících látek, meteorologických parametrů a vybraných proměnných při a) NON a b) NPF událostech. Šedě orámované obdelníky označují výsledky, které nejsou významné na hladině významnosti 0,05.	40
Obr. 3.8	Denní vývoj meteorologických prvků během NON a NPF událostí. Linie zobrazují medián, barevné plochy znázorňují kvartilový rozptyl (1. až 3. kvartil).	41
Obr. 3.9	Větrná růžice při a) NON a b) NPF událostech.	42

Obr. 3.10	Denní vývoj koncentrací znečišťujících látek během NON a NPF událostí. Linie zobrazují medián, barevné plochy znázorňují kvartilový rozptyl (1. až 3. kvartil).	43
Obr. 3.11	Denní vývoj koncentrací klastrů a hodnot CS a proxy H_2SO_4 během NON a NPF událostí. Linie zobrazují medián, barevné plochy znázorňují kvartilový rozptyl (1. až 3. kvartil).	43
Obr. 3.12	Hodinová spektra PNSD 1,17–800,00 nm pro dny, kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě (92 dní) a b) neshodovaly se (55 dní).	45
Obr. 3.13	Mediánová denní spektra PNSD 1,17–800,00 nm pro dny, kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě a b) neshodovaly se.	45
Obr. 3.14	Denní vývoj meteorologických parametrů při shodě a neshodě v klasifikacích. Šedé pruhy zvýrazňují začátek nárůstu koncentrace klastrů a čas maxima počtu klastrů během shody v klasifikacích. Plné linie znázorňují shodu, tečkované linie neshodu. ML - směšovací vrstva, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota, tlak - atmosférický tlak, RH - relativní vlhkost, WS - rychlost větru.	46
Obr. 3.15	Denní vývoj koncentrací znečišťujících látek, proxy H_2SO_4 a rychlosti růstu klastrů. Šedé pruhy zvýrazňují začátek nárůstu koncentrace klastrů a čas maxima počtu klastrů během shody v klasifikacích. Plné linie znázorňují shodu, tečkované linie neshodu. SO_2 - oxid siřičitý, PM_{10} - částice o velikosti do 10 μm , O_3 - přízemní ozon, NO_x - oxidy dusíku, OC - organický uhlík, CS - kondenzační ztráty, H_2SO_4 - kyselina sírová, FR - rychlost formování klastrů.	47
Obr. 3.16	Denní vývoj výšky ML, ABL a OX ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$) (pětiminutová data) ve dnech kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě a b) neshodovaly se.	48
Obr. 3.17	Denní vývoj výšky ML, ABL a koncentrací SO_2 (pětiminutová data) ve dnech kdy byly nCNC a SMPS klasifikace a) ve shodě a b) neshodovaly se.	48
Obr. 3.18	Krabicové grafy chodu hodnot meteorologických prvků mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. ML - směšovací vrstva, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota.	48
Obr. 3.19	Krabicové grafy chodu hodnot meteorologických prvků mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. P - atmosférický tlak, RH - relativní vlhkost, WS - rychlost větru.	49
Obr. 3.20	Krabicové grafy chodu koncentrací znečišťujících látek mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. SO_2 - oxid siřičitý, PM_{10} - hmota částic o velikosti do 10 μm , O_3 - přízemní ozon, NO_x - oxidy dusíku.	50

Obr. 3.21	Krabicové grafy chodu hodnot vybraných charakteristik mezi 0–6 a 6–12 hodinou, pro dny kdy se nCNC a SMPS klasifikace shodovaly a neshodovaly. 1,17 nm - počet klastrů vel. kategorie 1,17–1,27 nm, CS - kondenzační ztráty, H ₂ SO ₄ - kyselina sírová, FR - rychlost formování klastrů.	50
Obr. 3.22	Shluková analýza trajektorií vzdušných hmot z 1739 zpětných trajektorií. Polohu receptoru označuje černá hvězda.	51
Obr. 3.23	Krabicové grafy hodnot vybraných meteorologických parametrů a koncentrací znečišťujících látek v ovzduší měřené při různých typech VH.	52
Obr. 3.24	Počet zárodečných klastrů a celkový počet částic v jednotlivých klastrech VH při a) shodě a b) neshodě v klasifikaci NPF.	53
Obr. 3.25	Chemické složení aerosolových částic v jednotlivých klastech VH při a) shodě a b) neshodě v klasifikaci NPF.	53
Obr. 3.26	Koncentrace plynných složek a PM ₁₀ v jednotlivých klastech VH při a) shodě a b) neshodě v klasifikaci NPF.	54
Obr. 3.27	a) Výška ML a b) ABL v jednotlivých klastrech VH. S značí shodu, N neshodu v klasifikaci NPF.	54
Obr. 3.28	a) Hodnoty CS a b) koncentrace proxy H ₂ SO ₄ v jednotlivých klastech VH. S značí shodu, N neshodu v klasifikaci.	55
Obr. 3.29	Denní vývoj výšky ML, ABL a koncentrací SO ₂ (pětiminutová data) a) vysoké VH - shody, b) nízké VH - shody, c) vysoké VH - neshody, d) nízké VH - neshody v klasifikacích.	56
Obr. 3.30	Poloha čtyř pozadových stanic vybraných pro studii růstu částic. 1 - Ústí n/L, 2 - Lom, 3 - NAOK, a 4 - Suchdol.	57
Obr. 3.31	Roční chod frekvence dní s NPF událostmi (a) a variabilitou GR (b) na stanici Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol, březen–říjen 2013–2017.	58
Obr. 3.32	Denní chod hodnot CS na stanici Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol. Body označují hodnotu mediánu, horní/dolní okraje obdélníků označují 3. a 1. kvartil.	59
Obr. 3.33	Charakteristiky růstu částic během NPF událostí na stanici Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol. a) Frekvence času začátku růstu částic, b) Frekvence časového intervalu růstu částic, c) Frekvence rychlosti růstu částic.	60
Obr. 3.34	Závislost koncentrací SO ₂ , NO ₂ , PM ₁₀ , proxy H ₂ SO ₄ a hodnot CS na rychlosti a směru větru za podmínek kdy GR převyšuje hodnotu 3. kvartilu na stanici: Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol. Tečkované červené čáry vymezují prostorový sektor v polárním grafu, kdy za daných podmínek převyšuje GR pravděpodobnost 0,5.	62
Obr. 3.35	PSCF vypočtená pro prahovou hodnotu 3. kvartilu GR. Černé body zobrazují polohu stanic a) Ústí n/L, b) Lom, c) NAOK a d) Suchdol.	63

Obr. 3.36	Statistická klastrová analýza zpětných trajektorií vzdušných hmot ukazující závislost GR na vzdušných hmotách různého původu pro stanice Ústí n/L, NAOK a Suchdol. Receptorem byla zvolena stanice Suchdol, pro nízké rozlišení modelu. Krabicové grafy mají stejné barevné rozlišení jako klastry vzdušných hmot, silně černá vodorovná čára zobrazuje medián, okraje obdélníků ukazují 1. a 3. kvartil, čárkované linie označují minimální a maximální hodnoty.	64
Obr. A.1	Krabicové grafy hodnot meteorologických prvků pro NON a NPF události k výsledkům Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu. . . .	88
Obr. A.2	Krabicové grafy koncentrací znečišťujících látek pro NON a NPF události k výsledkům Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu. . . .	89
Obr. A.3	Krabicové grafy koncentrací klastrů, celkového počtu částic, FR, CS a proxy H_2SO_4 pro NON a NPF události k výsledkům Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu.	90
Obr. A.4	Příklad trajektorie vzduchových hmot a) vysoké trajektorie VH b) nízké trajektorie VH.	90

Seznam tabulek

Tab. 2.1	Průměrné hodnoty vybraných meteorologických prvků v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. WS - rychlost větru, GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, ML - výška směšovací vrstvy.	16
Tab. 2.2	Průměrné koncentrace vybraných znečišťujících látek v ovzduší v období 5. 8. 2016 – 31. 12. 2018, NAOK. PM ₁₀ - částice o velikosti do 10 μm, PM _{2,5} - částice o velikosti do 2,5 μm, OC - organický uhlík, SO ₂ - oxid siřičitý, NO ₂ - oxid dusičitý a O ₃ - přízemní ozon.	18
Tab. 2.3	Přehled měřených veličin, použité přístrojové vybavení a časové rozlišení dat. PNSD - početní rozdělení velikosti částic, SO ₂ - oxid siřičitý, CO - oxid uhelnatý, O ₃ - přízemní ozon, NO _x - oxidy dusíku, PM ₁₀ - částice o velikosti do 10 μm, PM _{2,5} - částice o velikosti do 2,5 μm, OC - organický uhlík, ML - výška směšovací vrstvy, ABL - výška mezní vrstvy atmosféry, GLB - globální záření, T - teplota vzduchu, P - tlak vzduchu, RH - relativní vlhkost vzduchu, WS - rychlost větru, WD - směr větru.	24
Tab. 3.1	P-hodnoty Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu z porovnání jednotlivých veličin během NON a NPF událostí.	39
Tab. 3.2	Celkový počet klasifikovaných dní, počet dní s NON a NPF událostmi klasifikovanými dle výsledků z SMPS a počet shodných a neshodných dní při porovnání klasifikací dle SMPS a nCNC.	44
Tab. 3.3	Procentuální výskyt vysokých a nízkých trajektorií vzduchových hmot během shodných a neshodných případů.	55
Tab. 3.4	Klasifikace dní s výskytem NON, NPF a UND událostí na stanici Ústí n/L, Lom, NAOK a Suchdol, březen–říjen 2013–2017.	58
Tab. A.1	Význam použitých kódů mezinárodní kategorizace zdrojů emisí NFR (Nomenclature for Reporting - NFR).	86
Tab. A.2	P-hodnoty Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu meteorologických veličin. Tučně zobrazené výsledky znamenají přijetí H ₀ na hladině významnosti 0,05.	87
Tab. A.3	P-hodnoty Dunnova testu pro počet klastrů velikosti 1,17–1,27 nm, celkového počtu částic, koncentrací SO ₄ , NO ₃ , NH ₄ , SO ₂ , NO ₂ , O ₃ , PM ₁₀ , OC, výšky ML, ABL, pro koncentrace proxy H ₂ SO ₄ a CS v jednotlivých vzduchových hmotách (VH) ve dnech, kdy se klasifikace nCNC a SMPS shodovaly (S) a neshodovaly (N). Výsledky označené hvězdičkou znamenají zamítnutí H ₀ na hladině významnosti 0,05.	91

Seznam použitých zkratek

ABL - Mezní vrstva atmosféry - Atmospheric Boundary Layer
ACTRIS - Aerosol Clouds and Trace Gases Research Infrastructure
AIS - Iontový spektrometr - Air Ion Spectrometer
BSMA - Balanced Scanning Mobility Analyzer
Cc - Koagulační ztráty - Coagulation Sink
CO - Oxid uhelnatý
CO₂ - Oxid uhličitý
COS - Karbonylsulfid
CPC - Condensation Particles Counter
CPF - Funkce podmíněné pravděpodobnosti - Conditional Probability Function
CS - Kondenzační ztráty - Condensation Sink
ČHMÚ - Český hydrometeorologický ústav
DEG - Dietylenglykol
DMA - Diferenciální třídič pohyblivosti částic - Differential Mobility Analyzer
DMS - Dimetylsulfid
DMS - Differential Mobility Spectrometer
EC - Elementární uhlík
EMEP - Program spolupráce při monitorování a vyhodnocování dálkového přenosu látek znečišťujících ovzduší v Evropě - Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmission of air pollutants in Europe
FR - Rychlost formování nových - Formation Rate
GAW - Global atmosphere watch
GDAS - meteorologická data - Global Data Assimilation System
GLB - Globální záření
GMD - Střední geometrický průměr - Geometric mean diameter
GR - Rychlost růstu částic - Growth Rate
H₂S - Sulfan
H₂SO₄ - Kyselina sírová
HYSPLIT - HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
CH₄ - Metan
IfT TROPOS - Institut pro výzkum troposféry - Leibniz Institute for Tropospheric Research
Lidar - Light Detection and Ranging
ML - Směšovací vrstva - Mixing Layer
MU - Masarykova univerzita
NAIS - Neutral cluster and Air Ion Spectrometer
nCNC - Kondenzační čítač nanojader - nano Condensation Nucleus Counter
NH₃ - Amoniak
NH₄⁺ - Amonné ionty
NO₂ - Oxid dusičitý
NO₃⁻ - Dusičnanové ionty
NO_x - Oxidy dusíku
NON - Události bez vzniku částic
NPF - Vznik nových částic - New Particle Formation
OC - Organický uhlík

P - Tlak vzduchu
 PM₁₀ - Aerosolové částice do velikosti 10 µm
 PM_{2,5} - Aerosolové částice do velikosti 2,5 µm
 PNSD - Početní rozdělení velikosti částic - Particle number size distribution
 PSCF - Funkce potenciálního příspěvku zdroje - Potential Source Contribution Function
 PSM - Particle Size Magnifier
 RH - Relativní vlhkost vzduchu
 RL - Reziduální vrstva -Residual Layer
 SL - Stabilní vrstva - Stable Layer
 SMPS - Skenovací třídič pohyblivosti částic - Scanning Mobility Particle Sizer
 SO₂ - Oxid siřičitý
 SO₄²⁻ - Síranové ionty
 SSIM - Státní síť imisního monitoringu
 T - Teplota vzduchu
 TSP - Celkové suspendované částice -Total Suspended Particles
 UHSAS - Ultra High Sensitivity Aerosol Spectrometer
 ÚCHP - Ústav chemických procesů AV ČR
 UND - Nedefinované události
 UTC - Univerzální koordinovaný čas - Coordinated Universal Time
 ÚVGZ - Ústav výzkumu globální změny AV ČR
 VH - Vzdušná hmota / Vzduchová hmota
 VOC - Těkavé organické látky
 WD - Směr větru
 WMO - Světová meteorologická organizace - World meteorological organization
 WS - Rychlost větru

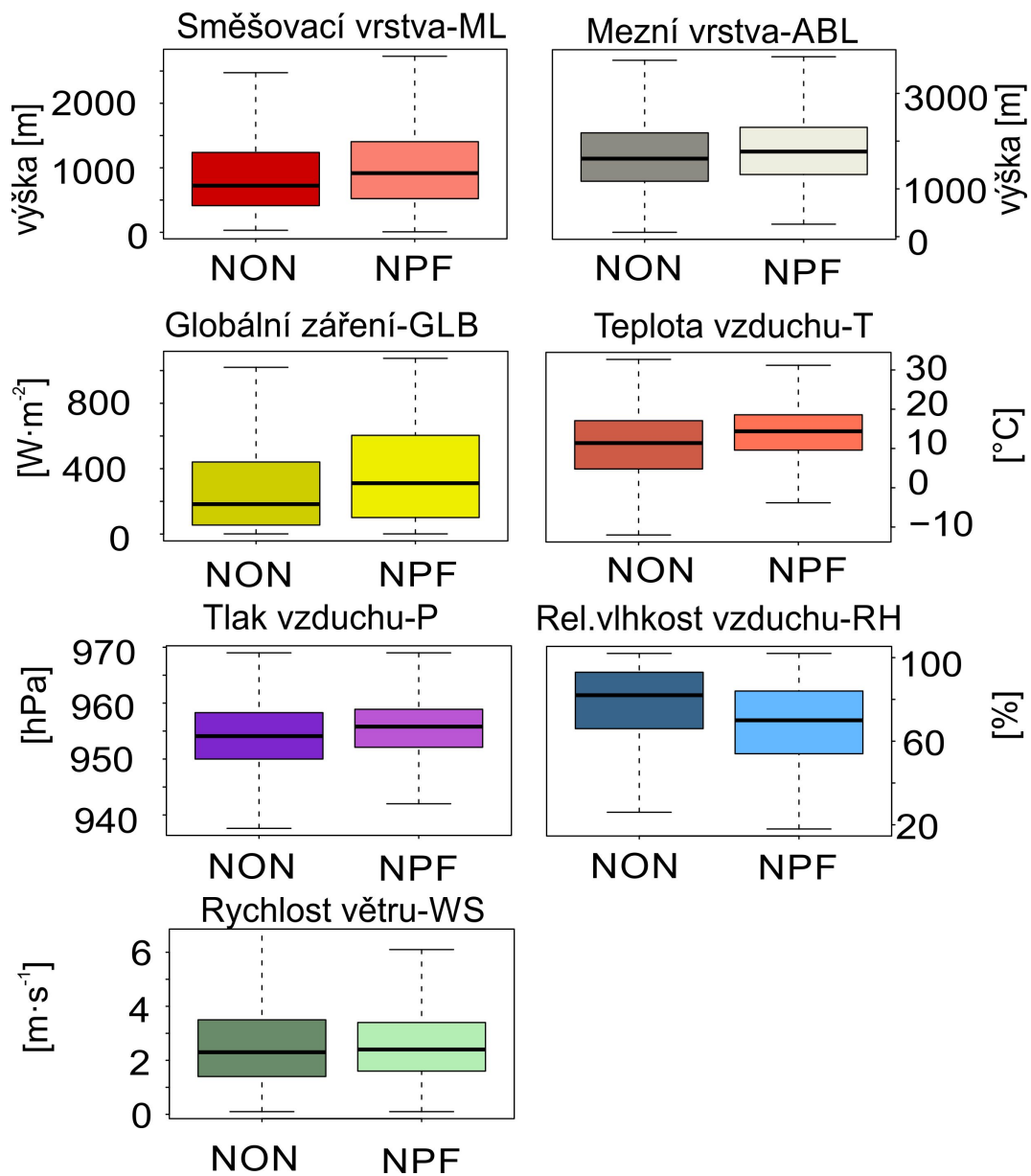
A. Přílohy

NFR kód	Název kategorie
1A1a	Veřejná energetika a výroba tepla
1A2c	Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Chemický průmysl
1A2e	Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Potraviny, nápoje, tabák
1Afe	Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Minerální nekovové produkty
1A2gviii	Spalovací procesy v průmyslu a stavebnictví: Ostatní
1A3	Doprava
1A4ai	Služby, instituce: Stacionární spalovací zdroje
1A4bi	Lokální vytápění domácností
1A4ci	Zemědělství, lesnictví, rybolov: Stacionární spalovací zdroje
2A5a	Těžba nerostných surovin (mimo uhlí)
2I	Průmyslové zpracování dřeva
3B	Chovy hospodářských zvířat
3Dc	Polní práce (orba, sklizeň apod.)

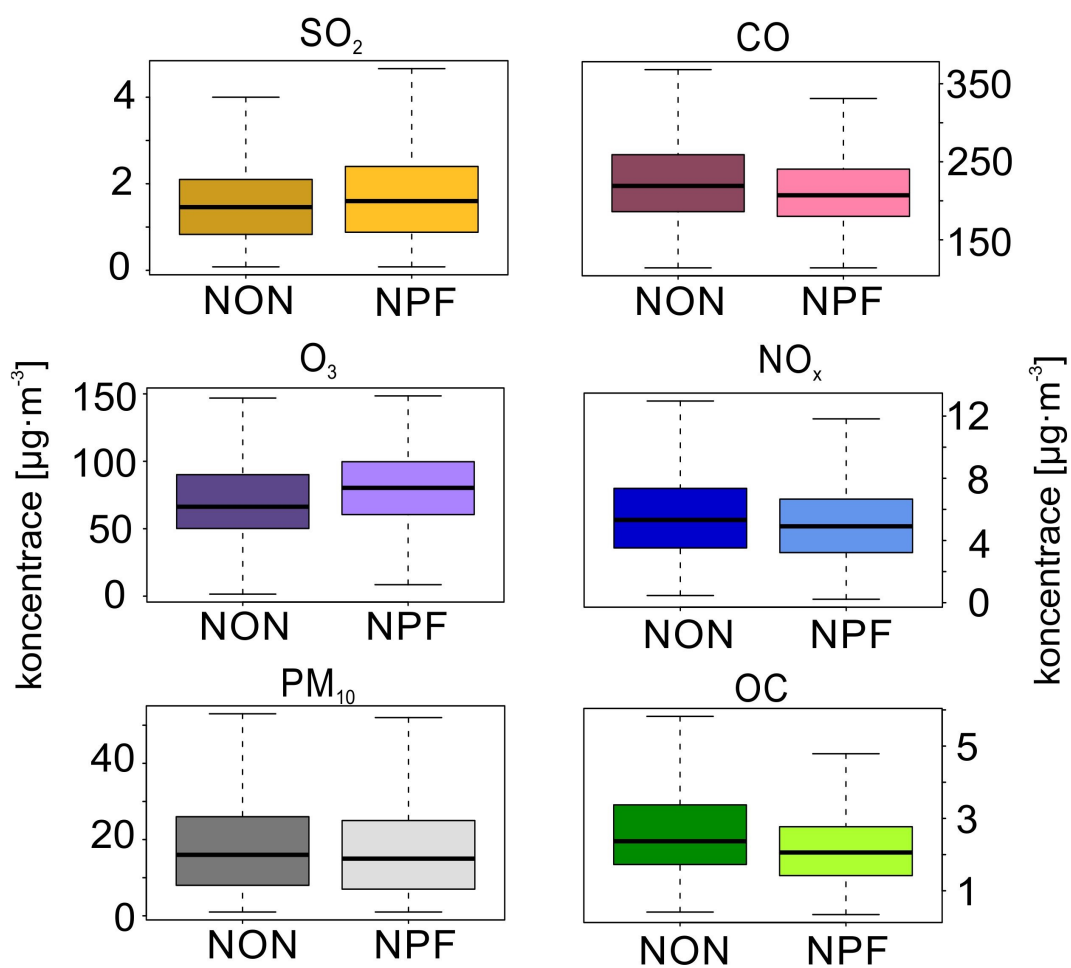
Tabulka A.1: Význam použitých kódů mezinárodní kategorizace zdrojů emisí NFR (Nomenclature for Reporting - NFR).

Veličina	p-hodnota 0–6 h	p-hodnota 6–12 h
ML	< 0,001	0,392
ABL	< 0,001	0,553
GLB	0,007	< 0,001
T	< 0,001	< 0,001
P	< 0,001	< 0,001
RH	< 0,001	< 0,001
WS	0,977	0,979
SO ₂	< 0,001	< 0,001
O ₃	0,029	< 0,001
NO _x	0,149	< 0,001
PM ₁₀	0,681	0,361
OC	< 0,001	0,134
1,17 nm	0,162	< 0,001
FR	0,465	< 0,001
CS	0,005	< 0,001
proxy H ₂ SO ₄	0,811	< 0,001

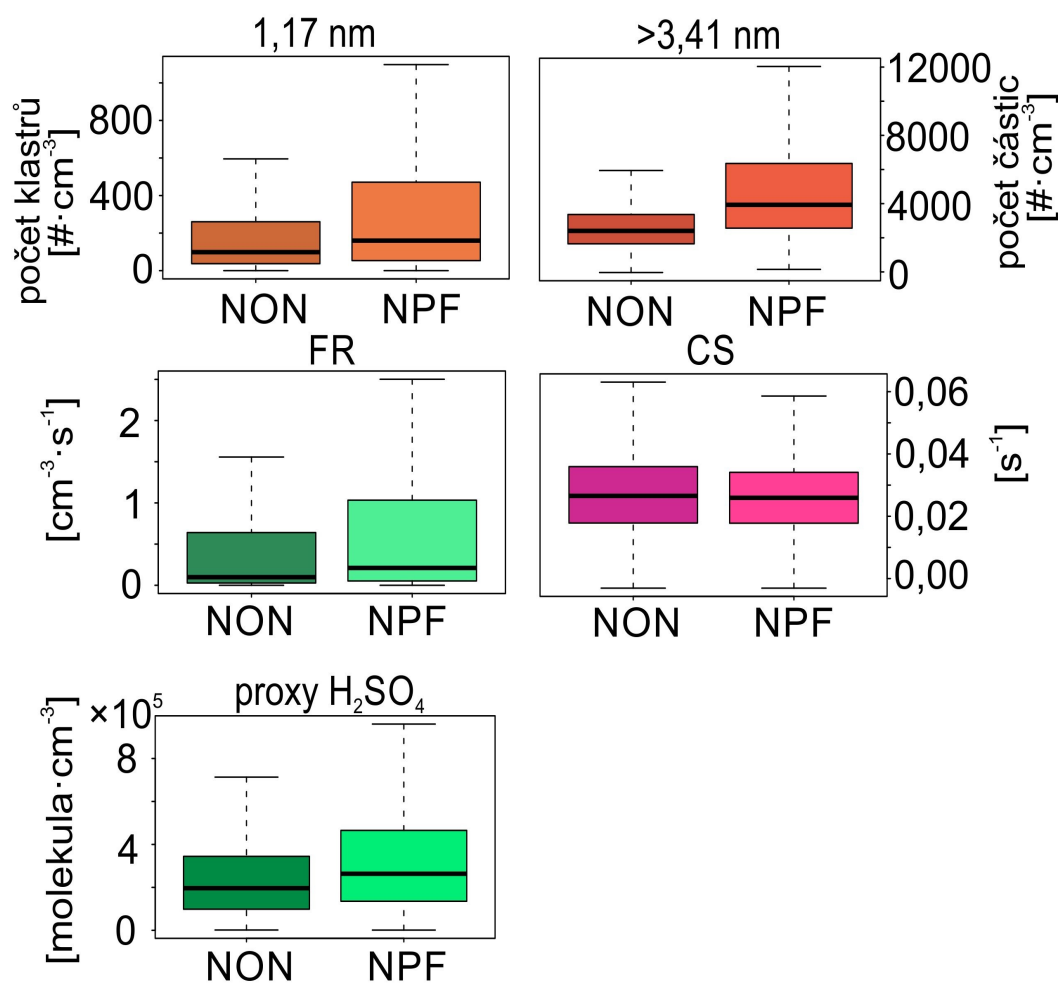
Tabulka A.2: P-hodnoty Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu meteorologických veličin. Tučně zobrazené výsledky znamenají přijetí H_0 na hladině významnosti 0,05.



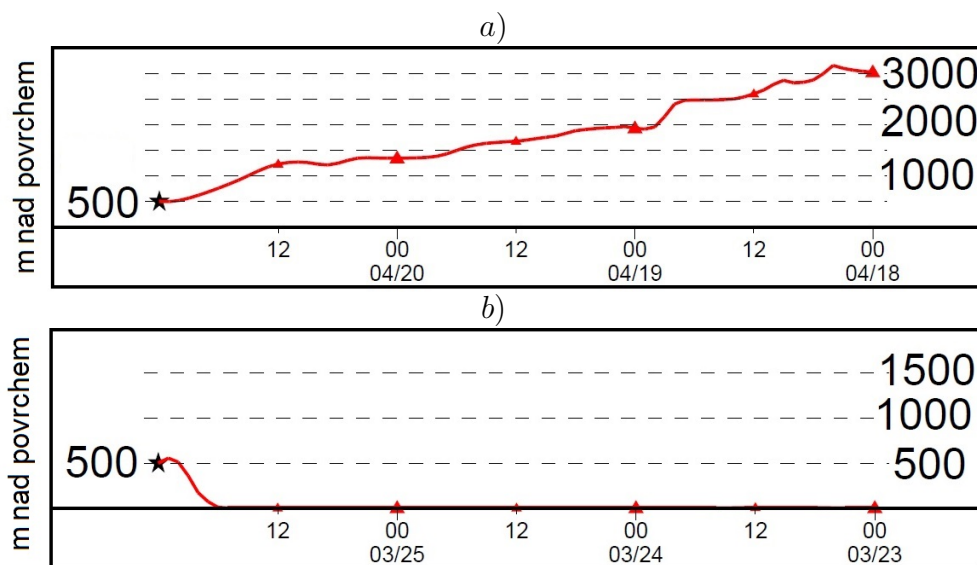
Obrázek A.1: Krabicové grafy hodnot meteorologických prvků pro NON a NPF události k výsledkům Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu.



Obrázek A.2: Krabicové grafy koncentrací znečišťujících látek pro NON a NPF události k výsledkům Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu.



Obrázek A.3: Krabicové grafy koncentrací klastrů, celkového počtu částic, FR, CS a proxy H₂SO₄ pro NON a NPF události k výsledkům Wilcoxon–Mann–Whitneyova testu.



Obrázek A.4: Příklad trajektorie vzduchových hmot a) vysoké trajektorie VH b) nízké trajektorie VH.

Veličina	VH 1 S vs N	VH 2 S vs N	VH 3 S vs N	VH 4 S vs N	VH 5 S vs N	VH 6 S vs N
1,17-1,27 nm	0,324	1,000	1,000	1,000	0,817	1,000
Celk. poč. částic	0,000*	0,000*	0,000*	0,000*	0,000*	1,000
SO ₄	0,0014*	0,645	0,025*	0,001*	0,291	0,465
NO ₃	0,008*	0,003*	1,000	0,000*	0,832	1,000
NH ₄	0,017*	0,259	0,407	0,006*	0,010*	0,834
SO ₂	1,000	0,076	1,000	1,000	0,148	1,000
NO ₂	1,000	1,000	0,965	1,000	1,000	1,000
O ₃	0,001*	0,013*	0,639	1,000	0,000*	1,000
PM ₁₀	0,279	0,028	0,856	0,001*	0,933	0,721
OC	0,282	0,119	0,928	0,009*	0,463	0,881
ML	1,000	1,000	1,000	1,000	0,214	1,000
ABL	1,000	0,072	1,000	1,000	0,444	0,612
H ₂ SO ₄	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
CS	0,000*	0,748	0,841	0,023*	0,000*	0,492

Tabulka A.3: P-hodnoty Dunnova testu pro počet klastrů velikosti 1,17–1,27 nm, celkového počtu částic, koncentrací SO₄, NO₃, NH₄, SO₂, NO₂, O₃, PM₁₀, OC, výšky ML, ABL, pro koncentrace proxy H₂SO₄ a CS v jednotlivých vzduchových hmotách (VH) ve dnech, kdy se klasifikace nCNC a SMPS shodovaly (S) a neshodovaly (N). Výsledky označené hvězdičkou znamenají zamítnutí H₀ na hladině významnosti 0,05.